

UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA-FÍSICA

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS



ELECTROCATALIZADORES BIFUNCIONALES
BASADOS EN GRAFENO DOPADO CON N Y
MODIFICADOS CON Ti Y Co PARA PILAS DE
COMBUSTIBLE REGENERATIVAS EN UNA UNIDAD

TESIS DOCTORAL
JOSÉ MANUEL LUQUE CENTENO

2021

TITULO: *ELECTROCATALIZADORES BIFUNCIONALES BASADOS EN
GRAFENO DOPADO CON N Y MODIFICADOS CON Ti Y Co PARA
PILAS DE COMBUSTIBLE REGENERATIVAS EN UNA UNIDAD*

AUTOR: *José Manuel Luque Centeno*

© Edita: UCOPress. 2021
Campus de Rabanales
Ctra. Nacional IV, Km. 396 A
14071 Córdoba

<https://www.uco.es/ucopress/index.php/es/>
ucopress@uco.es



TÍTULO DE LA TESIS: ELECTROCATALIZADORES BIFUNCIONALES BASADOS EN GRAFENO DOPADO CON N Y MODIFICADOS CON Ti Y Co PARA PILAS DE COMBUSTIBLE REGENERATIVAS EN UNA UNIDAD.

DOCTORANDO/A: JOSÉ MANUEL LUQUE CENTENO.

INFORME RAZONADO DEL/DE LOS DIRECTOR/ES DE LA TESIS

Las doctoras Dña. María Jesús Lázaro Elorri, Profesora de Investigación del Instituto de Carboquímica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas y Dña. María Victoria Martínez Huerta, Científico Titular del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, informan que el trabajo contenido en la presente memoria, ha sido realizado bajo nuestra dirección por D. José Manuel Luque Centeno en el Instituto de Carboquímica y reúne las condiciones exigidas según la legislación vigente.

Durante la elaboración de la Tesis la labor del doctorando ha sido altamente satisfactoria, desarrollando las tareas de investigación según el plan de trabajo marcado para alcanzar los objetivos previstos. En todo el proceso, el doctorando ha demostrado iniciativa y perseverancia, tanto en el diseño de nuevos experimentos como en la consecución de los objetivos, contribuyendo a la interpretación y discusión de los resultados y a establecer las conclusiones del trabajo, así como la redacción de publicaciones y de la tesis doctoral. La estancia realizada en el Instituto de Tecnología Avanzada para la Energía “Nicola Giordano” del CNR le han ayudado en su proceso de formación y de cumplimiento final de los objetivos de la tesis.

Por todo ello, se autoriza la presentación de la tesis doctoral.

Zaragoza, 22 de febrero de 2021

Firma del/de los director/es

Fdo.: María Jesús Lázaro Elorri

Fdo.: María Victoria Martínez Huerta



TÍTULO DE LA TESIS: ELECTROCATALIZADORES BIFUNCIONALES BASADOS EN GRAFENO DOPADO CON N Y MODIFICADOS CON Ti Y Co PARA PILAS DE COMBUSTIBLE REGENERATIVAS EN UNA UNIDAD.

DOCTORANDO/A: JOSÉ MANUEL LUQUE CENTENO

INFORME RAZONADO DEL TUTOR

El doctor D. José Miguel Rodríguez Mellado, Profesor de la Universidad de Córdoba,
INFORMA

que el trabajo contenido en la presente memoria ha sido realizado bajo su tutela por D. José Manuel Luque Centeno en el Instituto de Carboquímica del Consejo Superior de Investigaciones científicas y reúne las condiciones exigidas según la legislación vigente.

La memoria de la Tesis elaborada por el doctorando, así como las actividades que se han ido realizando a lo largo de todo el periodo de formación han sido altamente satisfactorios, desarrollando las tareas de investigación de acuerdo con el plan de trabajo marcado para alcanzar los objetivos previstos.

Por todo ello, se autoriza la presentación de la tesis doctoral.

Córdoba, 17 de Febrero de 2021

Firma del tutor

Fdo.: José Miguel Rodríguez Mellado.

Índice.

Capítulo I: Introducción.15

I. 1. El reto: un mundo más sostenible.....	17
I. 2. Dispositivos electroquímicos de conversión y almacenamiento de energía.	20
I. 2. 1. Electrolizadores de membrana polimérica.....	20
I. 2. 2. Pilas de combustible de membrana polimérica.	21
I. 2. 3. Medio alcalino frente a medio ácido.....	23
I. 2. 4. Pilas de combustible regenerativas en una unidad.....	24
I. 2. 5. Las reacciones de reducción y evolución de oxígeno. Mecanismo disociativo, asociativo y ruta del peróxido de hidrógeno.	26
I. 3. Electrocatalizadores bifuncionales para el electrodo de oxígeno en medio alcalino.	28
I. 3. 1. El cobalto como electrocatalizador para las reacciones de reducción y evolución de oxígeno.	30
I. 3. 2. El uso de materiales semiconductores como electrocatalizadores para las reacciones de reducción y evolución de oxígeno: el Ti y sus óxidos.....	31
I. 4. Estructuras de carbono con aplicaciones electrocatalíticas.	32
I. 4. 1. Nanofibras y nanotubos de carbono.	32
I. 4. 2. Óxido de grafeno y grafeno reducido.....	33
I. 4. 3. Geles de grafeno.....	35
I. 5. Materiales compuestos basados en grafeno.	36

Capítulo II: Objetivos.39

Capítulo III: Metodología experimental.43

III. 1. Reactivos empleados.....	45
III. 2. Síntesis de óxido de grafeno.	46
III. 3. Método sol-gel para la síntesis de composites.	47
III. 3. 1. Elaboración del gel precursor.....	47
III. 3. 2. Reacción de estado sólido a alta temperatura.....	48
III. 3. 3. Síntesis de composites con estructuras tridimensionales de grafeno.	49
III. 4. Caracterización físico-química.....	52
III. 4. 1. Técnicas microscópicas.	52
III. 4. 2. Difracción de rayos-x (XRD).	54
III. 4. 3. Espectroscopia Raman.	56
III. 4. 4. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-x (XPS).	58

III. 4. 5. Análisis químico.....	60
III. 4. 6. Fisorción de nitrógeno. Determinación del área BET.	61
III. 5. Caracterización electroquímica.....	63
III. 5. 1. Sistemas de caracterización electroquímica.	63
III. 5. 2. Dispositivos y configuraciones empleadas.....	64
III. 5. 3. Procedimiento experimental.....	66
III. 5. 4. Técnicas electroquímicas empleadas para el estudio de la actividad catalítica. ...	66
III. 5. 5. Estudio del comportamiento cinético.	72
III. 5. 6. Estudio de estabilidad.	76
III. 5. 7. Ensayos en monocelda.....	77

Capítulo IV: El método sol-gel para la síntesis de composites monometálicos de grafeno dopado con nitrógeno y nano-partículas de Ti o Co.....81

IV. 1. Preparación de catalizadores dopados con nitrógeno y nano-partículas de Ti.....	83
IV. 1. 1. Caracterización fisicoquímica.....	83
IV. 1. 2. Estudio de la actividad electrocatalítica en medio alcalino.	93
IV. 2. Preparación de catalizadores dopados con nitrógeno y modificado con nanopartículas de Co.	101
IV. 2. 1. Caracterización fisicoquímica.....	101
IV. 2. 2. Caracterización Electroquímica.....	107
IV. 3. Discusión de resultados.	114
IV. 4. Conclusiones.	117
IV. 5. Summary.	118

Capítulo V: Composites bimetálicos de grafeno dopado con nitrógeno: Estudio del efecto combinado del Ti y el Co..... 123

V. 1. Efecto del tiempo y la temperatura de pirólisis en las propiedades fisicoquímicas de las fases Ti-Co.	125
V. 1. 1. Composites bimetálicos pirolizados a 800 °C.	125
V. 1. 2. Composites bimetálicos pirolizados a 700°C.	138
V. 2. Caracterización electroquímica de los composites sintetizados.	150
V. 2. 1. Actividad de los catalizadores hacia la ORR.	150
V. 2. 2. Actividad de los catalizadores hacia la OER.	158
V. 2. 3. Comportamiento bifuncional de los catalizadores.	162
V. 2. 4. Ensayos de degradación.....	163
V. 3. Discusión de Resultados.....	165
V. 4. Conclusiones.	168

V. 5. Summary.	169
Capítulo VI: Desarrollo de nuevos composites bimetálicos de Ti y Co con <i>criogeles</i> de grafeno dopado con nitrógeno.....	175
VI. 1. Propiedades fisicoquímicas de los <i>criogeles</i> sintetizados.....	177
VI. 2. Caracterización Electroquímica.....	190
VI. 2. 1. Comparación de la actividad de los materiales frente a la ORR.	190
VI. 2. 2. Comparación de la actividad de los materiales frente a la OER.	194
VI. 2. 3. Comportamiento bifuncional de los <i>criogeles</i>	196
VI. 3. Discusión de Resultados.....	197
VI. 4. Conclusiones.	200
VI. 5. Summary.	201
Capítulo VII: Técnicas electroquímicas avanzadas.....	203
VII. 1. Electrodo de difusión de gases.	205
VII. 1. 2. Comparación de la actividad frente a la OER.....	208
VII. 1. 3. Comportamiento bifuncional de los materiales.	209
VII. 1. 4. Estudios de Estabilidad en GDE.....	210
VII. 2. Prototipo de pila regenerativa en una unidad.....	212
VII. 2. 1. Optimización de la MEA alcalina.	212
VII. 2. 2. Medidas de actividad de los electrocatalizadores	217
VII. 3. Discusión de Resultados.....	220
VII. 4. Conclusiones.	222
VII. 4. Summary.	223
Capítulo VIII: Conclusiones generales.	225
Capítulo IX: General Conclusions.	229
Capítulo X: Bibliografía.	233
Índice de Figuras.	249
Índice de Tablas.....	257
Publicaciones derivadas de la Tesis Doctoral.	261

Resumen.

El aumento de la demanda energética que ha experimentado la humanidad en los últimos años, sumado al incesante avance del calentamiento global asociado al uso de combustibles fósiles como principal fuente de energía, han hecho que en la actualidad la humanidad se enfrente a uno de los mayores retos de su historia: la búsqueda de nuevas fuentes de energía más sostenibles. En la actualidad, el uso de sistemas de conversión electroquímica de energía, como electrolizadores y pilas de combustible, se postula como un buen candidato para solventar este problema. Tal es la importancia de estos dispositivos que ya se han planteado numerosas estrategias por los gobiernos de la Unión Europea para favorecer la transición energética hacia el H₂ verde. En el caso de España, estrategias como las recogidas en “*Hoja de Ruta del Hidrógeno: una apuesta por el hidrógeno renovable*” o la “*Estrategia de almacenamiento energético*” recalcan la importancia de contribuir en el desarrollo de estas tecnologías para alcanzar un futuro más sostenible.

El desarrollo de estas tecnologías tiene su principal limitación en las reacciones que implican al O₂, como son la evolución (OER) y reducción de oxígeno (ORR), las cuales, debido a su alto potencial de equilibrio (1,23 V frente al electrodo reversible de hidrógeno), hacen que sea necesario el empleo de catalizadores basados en metales nobles que encarecen significativamente el coste de estos dispositivos. Para tratar de solucionar esto, en la última década se han centrado los esfuerzos en el uso de materiales carbonosos como catalizadores, en combinación con metales de la primera serie de transición, dando lugar a una nueva gama de materiales denominados *composites* o materiales compuestos, cuya alta conductividad, abundancia y estabilidad los han convertido en buenos candidatos para sustituir a los catalizadores basados en metales nobles como Pt o Ir que se emplean en la actualidad.

Es por esto que el objetivo de esta tesis doctoral es el diseño y optimización de un método de síntesis que permita la obtención de materiales compuestos preparados mediante la combinación de grafenos dopados con nitrógeno y nanopartículas de óxidos de Ti y Co. El trabajo se ha centrado en la optimización de variables como la preparación del material precursor con el fin de obtener diferentes estructuras de grafeno dopado nitrógeno, así como, la temperatura y el tiempo de pirólisis durante el proceso de reducción térmica.

En la primera parte de este estudio se ha llevado a cabo el diseño de un método de síntesis para la obtención de grafenos reducidos dopados con nitrógeno y modificado con nanopartículas de Ti o Co, con el fin de determinar tanto las propiedades físico-químicas, como catalíticas, de los *composites* monometálicos. En este estudio, además, se ha estudiado la influencia del tiempo (1 – 2 – 3 horas) en el método de síntesis empleado para la preparación de *composites* modificados con Ti, observándose algunas diferencias en la naturaleza de las fases de Ti encontradas. A continuación, se ha preparado un catalizador modificado con Co y sus propiedades han sido comparadas con el mejor de los catalizadores modificados con Ti.

La parte central de la tesis doctoral se ha centrado en el estudio del efecto combinado de ambos metales en un mismo *composite*. Para ello, se ha modificado el método de síntesis para modificar el grafeno dopado con nitrógeno con Ti y Co en una sola etapa. Para optimizar el método de síntesis se han comparado distintos materiales preparados a dos temperaturas de reacción (700 – 800 °C) y distintos tiempos de reacción (1 – 2 – 3 horas). La evolución de las fases encontradas en cada material ha sido estudiada a partir de técnicas físico-químicas, a través de las cuales se ha podido determinar la aparición de distintos óxidos metálicos en función de la temperatura de pirólisis empleada para la reducción de los materiales. Así mismo, al igual que ocurría en los materiales monometálicos, se ha podido determinar la evolución de las fases metálicas, así como la naturaleza de la fase grafénica en función del tiempo de pirólisis empleado.

A partir de los estudios anteriores, se han tomado las condiciones en las que han obtenido los catalizadores con el mejor rendimiento electrocatalítico como base para la preparación de un nuevo método de síntesis que permita la obtención de estructuras tridimensionales de grafeno, denominadas *criogeles* de grafeno, con el objetivo de aumentar el área BET de los catalizadores. Además, a partir de esta síntesis se ha estudiado el efecto de la sal del Co utilizada como precursor en las propiedades de los catalizadores obtenidos. Los estudios llevados a cabo a partir de la determinación de las isothermas de absorción de los materiales, ha permitido confirmar un aumento significativo del área BET en todos los *criogeles* sintetizados. Así mismo, el estudio de las propiedades físico-químicas de los materiales ha revelado diferencias significativas en los materiales en función del precursor de Co empleado.

El comportamiento electrocatalítico de los materiales, así como, su estabilidad y su bifuncionalidad para la OER y la ORR ha sido caracterizado mediante un sistema electroquímico de tres electrodos para determinar aquella combinación de materiales con

mayor actividad electrocatalítica. Aquellos que han presentado el mejor comportamiento bifuncional han sido además caracterizados por técnicas electroquímicas avanzadas como el electrodo de difusión de gases (GDE) y un sistema prototipo de pila de combustible regenerativa. Comparando el comportamiento de los materiales basados en grafenos reducidos dopado con nitrógeno, se ha podido demostrar que el método de síntesis diseñado permite la obtención de materiales basados en Ti con una buena actividad catalítica hacia la ORR, en comparación con otros trabajos reportados en la bibliografía. Además, mediante la combinación ambos metales, se ha podido mejorar el rendimiento catalítico y la estabilidad de los materiales en comparación con los *composites* monometálicos. En el caso de los *criogeles* de grafeno dopado con nitrógeno, se ha podido observar una mejora del rendimiento catalítico frente a los grafenos reducidos, sobre todo, mediante el empleo de sistemas electroquímicos avanzados como el GDE. Así mismo, se ha conseguido un aumento significativo de la estabilidad de los materiales, permitiendo su uso a largos tiempos de operación.

Abstract.

The increasing demand of energy that humanity had suffer in the last times, added to the global warming expanse associated to the fossil fuels used as main energy source, have made that the humanity has to afford one of its highest challenges: the search for new sources of sustainable energy. Currently, the use of electrochemical energy conversion systems like fuel cells (FC) and electrolyzers (PEM) have been raised as good candidate to solve this problem. These kinds of devices are so important than some government agencies like European Union have proposed some strategies in order to develop the use of green H₂ as alternative for the generation of electrical energy. In Spain, according with de UE guidelines, some strategies like the pickups on “*Hoja de Ruta del Hidrógeno: una apuesta por el hidrógeno renovable*” or “*Estrategia de almacenamiento energético*” remarks the importance of contribute to the improvement of these technologies in order to reach a more sustainable future.

Development of these technologies have its main limitation in the oxygen electrode reaction, which are the oxygen reduction (ORR) and evolution (OER) reactions, whose high equilibrium potential (1.23 V vs RHE) make necessary the use of catalysts based on noble metals which increase significantly the cost of manufacture. To solve this, in the last decade the efforts have been focused in the use of carbon-based materials as catalysts combined with early transition metals, creating a new range of materials named *composites*, whose high conductivity, availability and stability make them good candidates to substitute actual noble metal-based catalysts as Pt or Ir.

For this reason, the aim of this doctoral thesis is the design and optimization of a synthesis method which allow the obtention of *composites* prepared by combining nitrogen doped graphene with Ti and Co nanoparticles. This work has been focused in the optimization of some parameters as the precursor mixture preparation, in order to obtain different n-doped graphene structures, and the pyrolysis temperature and time for the thermal reduction step.

In the first part of this study, a new synthesis method has been employed to prepare nitrogen doped graphene modified with Ti or Co nanoparticles. Prepared materials have been characterized by different techniques in order to determine the physicochemical and catalytic properties of monometallic *composites*. In addition, the influence of the pyrolysis time has been

studied for 1, 2 and 3 hours in the Ti-based materials, finding some differences in the nature of the Ti found phases. A Co-based monometallic *composite* has been prepared and their properties have been compared with the monometallic Ti-based *composites*.

The core part of this doctoral thesis has been focused on the study of the combined effect of Ti and Co in the same *composite*. To do this, synthesis method has been modified in order to introduce Ti and Co at the same time. In addition, to optimize the synthesis method, some parameters like pyrolysis temperature (700 – 800 °C) and time (1 – 2 – 3h) have been compared. The evolution of the founded phases in each material has been studied through physicochemical techniques which have revealed the presence of different metal oxides according to the pyrolysis temperature employed for the thermal reduction procedure. However, the time pyrolysis influence has been determined.

From these results, the best synthesis condition to obtain the best electrocatalytic performance have been selected as base for the preparation of a new synthesis method for the obtention of three-dimensional graphene structures, called graphene *cryogels*, with the aim of increase the specific BET area of catalysts. In addition, from this synthesis, the effect of Co precursor has been studied too. By these studies have been confirmed an increase of BET area in all synthesized *cryogels*. However, the physicochemical properties study has shown significant differences according to the employed Co precursor.

Catalytic performance of synthesized materials, stability and bifunctionality towards OER and ORR have been measured by a three-electrode system in order to determine which catalysts have the best performance. Those which have shown the best bifunctional behaviour have been tested by advanced electrochemical techniques like gas diffusion electrode (GDE) and a prototype URFC system. The comparison between reduced graphene-based materials has been demonstrated that the designed synthesis method allows the obtention of Ti-based composites with good performance as catalysts for the ORR, compared with similar materials reported on literature. In addition, by combining both metals, some properties like catalytic performance of stability have been upgraded. *Composites* based on *cryogels* have shown a better performance in advanced electrochemical techniques like GDE, having a better behaviour as bifunctional catalysts and being more stable than reduced graphene-based catalysts.

Capítulo I: Introducción.

I. 1. El reto: un mundo más sostenible.

El desarrollo científico y tecnológico que ha sufrido la humanidad en los últimos cien años ha propiciado el aumento de la calidad de vida de las personas, trayendo consigo un aumento exponencial de la población mundial. Dicho aumento de población ha provocado un aumento de la demanda energética. Esta energía es obtenida principalmente de combustibles fósiles, dando lugar a que en la actualidad la humanidad se enfrente a una de las peores crisis medioambientales de su historia. El uso de combustibles fósiles como el carbón, el petróleo o el gas natural para la producción de energía producen la liberación gases de efecto invernadero, como el CO₂, que contribuyen activamente al calentamiento global a través del denominado “efecto invernadero” agravando notablemente el problema, ya que, la mayoría de procesos que utilizan estas fuentes de energía carecen de sistemas de captura de CO₂. Según el Inventario Nacional de Emisiones a la Atmósfera, elaborado por el Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, en España se liberaron a la atmósfera más de 330.000 kt de CO₂ equivalente, de los cuales el 65% fueron debidos al transporte, la generación de electricidad y la industria (**Figura I. 1**) [1]. Además, también hay que tener en cuenta que los combustibles fósiles se encuentran localizados en determinados países por lo que su precio dependerá de muchos factores, como la económica o su disponibilidad.

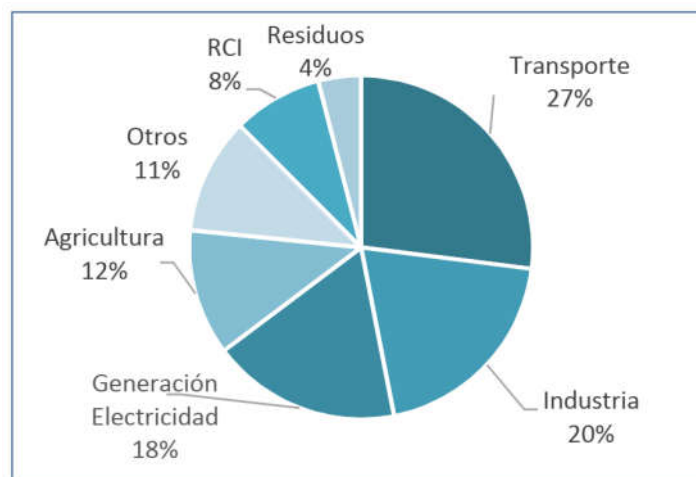


Figura I. 1. Gráfico porcentual correspondientes a las fuentes principales de emisión de CO₂ en España, obtenido del Informe Nacional de Emisiones a la Atmósfera emitido por el Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico de España [1].

En el informe indicado anteriormente se puede ver una evolución al decrecimiento de las emisiones de CO₂ (**Figura I. 2**) desde el año 2005, propiciada en gran medida por la adopción

de protocolos de transición energética hacia fuentes de energía más sostenibles como las energías renovables (EERR).

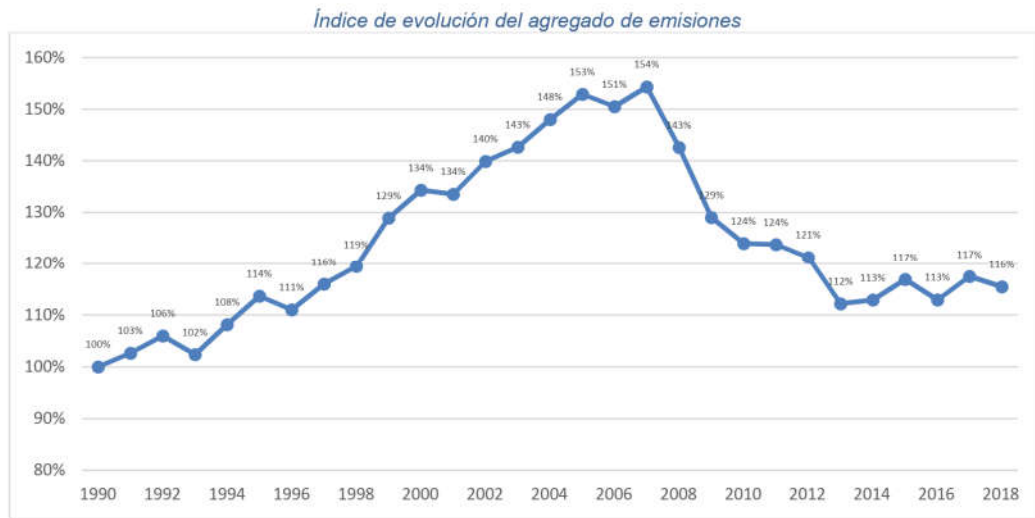


Figura I. 2. Evolución porcentual de las emisiones de CO₂ en España, contabilizadas a partir del año 1990, obtenido del Informe Nacional de Emisiones a la Atmósfera emitido por el Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico de España [1].

Sin embargo, tal y como se puede observar en el último “Libro de la Energía en España” de 2018, el porcentaje de energías renovables en el consumo de energía primaria sigue estando muy por debajo del consumo debido al uso de combustibles fósiles (**Figura I. 3**) [2].

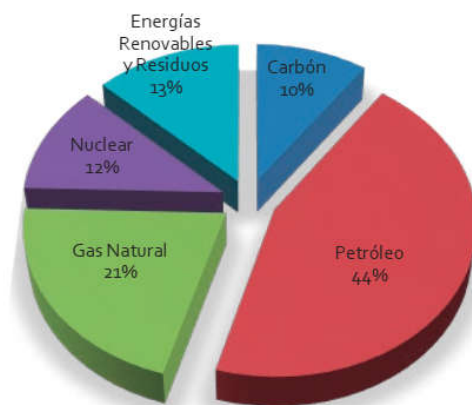


Figura I. 3. Porcentaje del consumo energético primario en España en el año 2018 adaptado de [2].

Uno de los objetivos claves de la Unión Europea es alcanzar la neutralidad climática, para ello, plantea una transformación del sistema energético antes del año 2050 que se enmarca, a su vez, dentro del objetivo de desarrollo sostenible 7, “energía limpia y no contaminante”, de la Agenda 2030 aprobada por Naciones Unidas. Esto supone la asunción del compromiso

de aumentar la acción climática global en línea con el Acuerdo de París, adoptado en diciembre de 2015 por las partes de la Convención Marco de las Naciones Unidas para el Cambio Climático, y ratificado por España en 2017 [3]. Este cambio de modelo energético requiere un sistema basado en fuentes de energía renovables (EERR), en muchos casos intermitentes y variables, por lo que la tradicional visión de sistema energético centralizado debería ser reemplazada por un sistema descentralizado y flexible. En este sentido, el almacenamiento de energía será uno de los principales elementos que permita una plena descarbonización del sistema energético y una efectiva integración de las tecnologías renovables [4].

En la actualidad, los sistemas de almacenamiento más extendidos son las baterías, concretamente se ha generalizado el uso de las baterías de litio debido a su buena estabilidad y su alta densidad de carga. Sin embargo, a pesar de que estos dispositivos son muy útiles como sistemas de almacenamiento a corto plazo que requieren cargas y descargas frecuentes, no presentan capacidad suficiente para cubrir una gran demanda o como sistemas de almacenamiento a largo plazo [5].

Una alternativa que ha ganado importancia en los últimos años es el uso de tecnologías basadas en el hidrógeno, el cual, se puede obtener mediante la reacción de electrólisis del agua usando la electricidad obtenida de fuentes de energía renovables. Este hidrógeno, denominado hidrógeno verde, posteriormente puede ser usado para la generación de energía eléctrica usando para ello una pila de combustible (FC de *Fuel Cell*), dejando únicamente como subproducto H_2O [6]. De esta manera, se permite el almacenamiento de energía a largo plazo en forma de H_2 , el cual puede ser almacenado en distintos puntos, incluso en los propios hogares, solucionando los problemas de almacenamiento en baterías convencionales [7, 8]. Así surge la denominada “economía del hidrógeno” [9]. Esta alternativa más sostenible ha dado pie a que en el año 2020 el gobierno de España haya aprobado nuevas estrategias para la transición hacia la neutralidad energética, como son la “***Hoja de Ruta del Hidrógeno: una apuesta por el hidrógeno renovable***” o la “***Estrategia de almacenamiento energético***”, en las que se promueve el uso de hidrógeno como vector energético fundamental para alcanzar el objetivo de la transición energética hacia fuentes de energía menos perjudiciales para el medio ambiente, planteado para el año 2050. En dichas estrategias se hace patente la necesidad de avanzar en el desarrollo de tecnologías que permitan la expansión del hidrógeno verde como sistema de almacenamiento y generación de energía eléctrica, sobre todo, para su aplicación en el campo de la movilidad eléctrica,

mediante el uso de pilas de combustible. En la actualidad, el uso del hidrógeno como combustible en automoción se encuentra limitado por la baja infraestructura desplegada en los países desarrollados, así como, por el elevado coste de los materiales que componen esta tecnología. Es por esto, que se hace necesaria la investigación y desarrollo de materiales que permitan que este tipo de tecnologías se vuelvan competitivas en el mercado actual [4, 10, 11].

I. 2. Dispositivos electroquímicos de conversión y almacenamiento de energía.

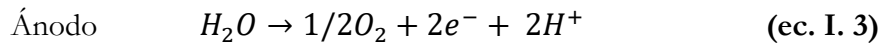
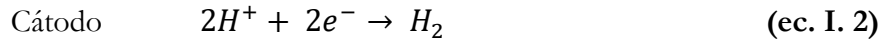
Las alternativas para la generación y aprovechamiento del H₂ verde descritas en el apartado anterior se conocen como “dispositivos electroquímicos de conversión y almacenamiento de energía”, entre los que se incluyen por su elevada conversión energética a bajas temperaturas (~100 °C) los electrolizadores de membrana polimérica, las pilas de combustible de membrana polimérica y las pilas de combustible regenerativas (o reversibles) en una unidad. En estos dispositivos, el electrolito en el que se llevan a cabo las reacciones electroquímicas va a influir notablemente en el rendimiento y estabilidad de los materiales utilizados para su fabricación [12]. A continuación, se describen con más detalle las características de cada uno de ellos:

I. 2. 1. Electrolizadores de membrana polimérica.

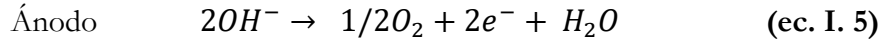
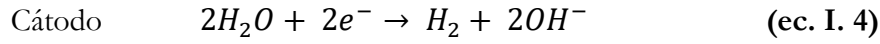
Los electrolizadores de membrana polimérica son dispositivos en los que se lleva a cabo la reacción de electrólisis del agua, donde los dos electrodos encargados de las reacciones electroquímicas están físicamente separados por un polímero conductor de iones. Esta tecnología presenta varias ventajas como la alta pureza del H₂ producido, sistemas más compactos y ligeros, la ausencia de electrolitos corrosivos, tecnología medioambientalmente más limpia, necesita menos mantenimiento y existe la posibilidad de comprimir el gas directamente en el electrolizador [13]. La reacción global de proceso es la siguiente:



Cuyas semirreacciones van a depender del medio en el que se realice la reacción. Por un lado, en medio ácido tenemos las siguientes:



y, en medio alcalino:



Como se puede observar, la principal diferencia entre ambas es la especie intercambiada de manera que, en medio ácido, se producirá un intercambio de iones H^+ a través de la membrana polimérica, mientras que, en el caso del electrolizador en medio alcalino se produce el intercambio de iones OH^- . Este hecho va a determinar el tipo de membrana polimérica que se va a emplear en la construcción del dispositivo. La reacción por la que se forma la generación o evolución de hidrógeno se denomina comúnmente Reacción de Evolución de Hidrógeno (HER, del inglés "*Hydrogen Evolution Reaction*"), mientras que, la reacción en la que se produce la generación de oxígeno se denomina comúnmente Reacción de Evolución de Oxígeno (OER, del inglés "*Oxygen Evolution Reaction*") [14].

I. 2. 2. Pilas de combustible de membrana polimérica.

Al contrario que ocurre con los electrolizadores, una pila de combustible es un dispositivo que permite la generación de energía eléctrica a partir de hidrógeno y oxígeno mediante reacciones electroquímicas que tienen lugar en los respectivos electrodos. El hidrógeno se oxida en el ánodo, liberando electrones que pasan al circuito eléctrico, mientras que, en el cátodo, el oxígeno suministrado a la pila se reduce usando los electrones consumidos por el circuito eléctrico. La reacción se completa mediante la interacción de los iones positivos producidos en el ánodo, con los cationes producidos en el cátodo. La ventaja que presentan estos dispositivos frente a los generadores de energía basados en motores de combustión interna es que, al tratarse de reacciones electroquímicas, no están influenciados por el ciclo de Carnot, por tanto, son dispositivos que pueden alcanzar un rendimiento mucho mayor [15]. Aunque el funcionamiento de las pilas de combustible puede sonar un poco futurista, esta tecnología fue descubierta hace casi un siglo por William Robert Grove (1939), además, fue una de las tecnologías que permitió la llegada del hombre a la Luna en la décadas de los 60 en las misiones Apollo, donde pilas de combustible alcalinas fueron utilizadas para suministrar tanto energía eléctrica, como agua, a las naves espaciales [16].

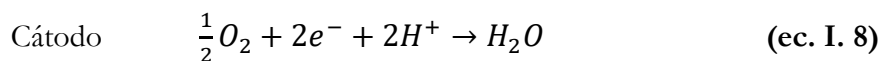
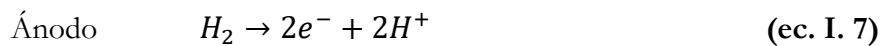
Cuando hablamos de pila de combustible, hablamos de una serie de tecnologías que son capaces de realizar las reacciones comentadas anteriormente para la generación de energía eléctrica. Algunas de las tecnologías más estudiadas son las pilas de óxido sólido (SOFC, de Solid Oxide Fuel Cell), las pilas de carbonato fundido (MCFC, de Molten Carbonate Fuel Cell), las pilas de ácido fosfórico (PAFC, de Phosphoric Acid Fuel Cell), las pilas alcalinas (AFC, de Alkaline Fuel Cell) y las pilas de membrana polimérica (PEFC, de Polymer Electrolyte Fuel Cell), la cuales se diferencian en variables como la temperatura de trabajo, el electrolito, la disposición de los electrodos, etc [6, 17].

En los últimos años, el estudio de las pilas de combustible se ha centrado principalmente en las PEFC, ya sea con electrolito polimérico ácido de intercambio protónico (PEMFC de Proton Exchange Membrane Fuel Cell) o alcalino de intercambio aniónico (AEMFC de Anion Exchange Membrane Fuel Cell), debido a sus ventajas frente al resto de tipos, como son sus bajas temperaturas de operación ($\sim 100^\circ\text{C}$), que permite su uso en domicilios, vehículos o dispositivos portátiles en general. Por un lado, en las PEMFCs, la membrana de Nafion[®] es la más empleada por su buena conductividad protónica y su estabilidad [18, 19]. En el caso de las AEMFC se produce el intercambio de OH^- a través de la membrana polimérica. Actualmente existen multitud de membranas que permiten el intercambio de iones hidroxilo, sin embargo, la baja estabilidad que presentan hace que no haya ningún tipo de membrana extendida de manera comercial. En los últimos años, las membranas Fumapem de la empresa Fumatech[®] han ganado cierta importancia por su mejor resistencia con respecto al resto de alternativas disponibles [20, 21].

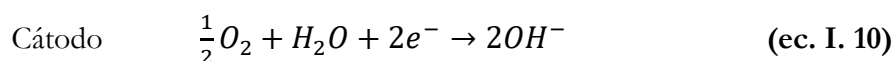
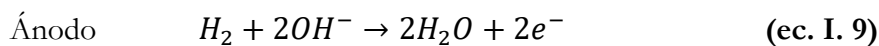
En una pila de combustible, la reacción global del proceso es la siguiente:



Cuyas semirreacciones, al igual que ocurría en los electrolizadores, van a depender del medio de reacción empleado. En medio ácido, las semirreacciones serán las siguientes:



Mientras que en las pilas de combustible en medio alcalino las reacciones serán las siguientes:



Por lo que podríamos resumir el funcionamiento de ambas tecnologías con los diagramas presentados en la **Figura I. 4**. En este caso, la reacción anódica consiste en la reacción de oxidación de hidrógeno (HOR, del inglés “Hydrogen Oxidation Reaction”), y la catódica será la reacción de reducción de oxígeno (ORR, del inglés “Oxygen Reduction Reaction”) [22].

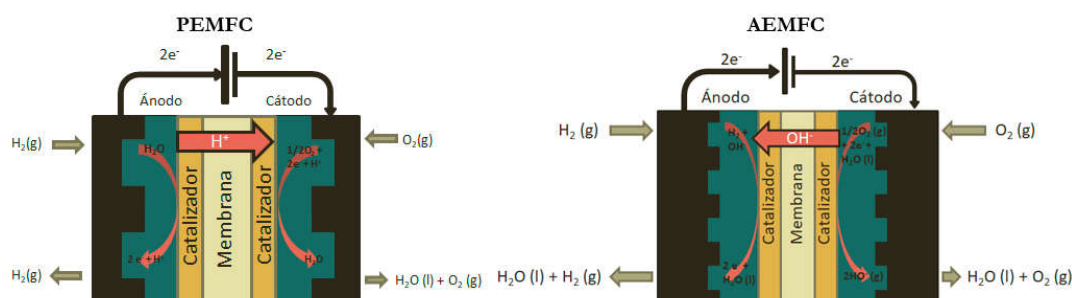


Figura I. 4. Esquema de funcionamiento de una pila de combustible polimérica en medio ácido (PEMFC) y en medio alcalino (AEMFC).

I. 2. 3. Medio alcalino frente a medio ácido.

El tipo de electrolito utilizado va a afectar notablemente a las características y rendimiento de los dispositivos. En los últimos años, el desarrollo se ha centrado en las PEMFC en medio ácido, gracias a la aparición de la membrana de Nafion[®] en los años 60, que demostró ser mucho más estable y reproducible que las membranas alcalinas. A pesar de problemas de carbonatación que han sufrido las membranas alcalinas disminuyendo de esta forma la estabilidad de las AEMFC, el avance actual de membranas e ionómeros de intercambio iónico estables y altamente conductores, han reavivado el interés de los investigadores en el uso de membranas alcalinas como electrolito [12]. Se junta además el hecho de que el uso de catalizadores en medio ácido presenta una serie de desventajas con respecto a la tecnología en medio alcalino. La primera de ellas, y posiblemente la más importante, es que la cinética de las reacciones electroquímicas, en concreto en las reacciones de evolución (OER) y reducción de oxígeno (ORR), las cuales se verán con más detalle en apartados posteriores, se encuentran favorecidas en medio alcalino, lo que hace que sean muy pocos los materiales que se pueden emplear como electrocatalizador en medio ácido [15, 23, 24]. Así mismo, debido a la alta corrosión del medio ácido, los catalizadores que han presentado un mejor rendimiento son aquellos basados en metales nobles debido a su estabilidad. Mientras que,

en medio alcalino al disminuir la corrosión, es posible el uso de otros metales no nobles como catalizador, disminuyendo considerablemente el coste de fabricación de los dispositivos. Además, al poder utilizar metales no nobles como catalizadores, se aumenta la vida útil de los catalizadores empleados, ya que, los metales no nobles carecen de problemas de envenenamiento por moléculas como el CO que normalmente se pueden encontrar en pequeña proporción en el H₂ proveniente de su síntesis a partir del reformado del gas natural o el metano [25-27].

I. 2. 4. Pilas de combustible regenerativas en una unidad.

Una pila de combustible regenerativa en una unidad (URFC de *Unitized Regenerative Fuel Cell*), es un dispositivo electroquímico capaz de trabajar como electrolizador de agua cuando se le suministra energía eléctrica al sistema y como pila de combustible cuando se introduce H₂ como combustible, de tal forma que sólo uno de los modos sea operativo en el tiempo. De esta forma se consigue el almacenamiento y generación de energía eléctrica en un único dispositivo utilizando el hidrógeno como vector energético. Este dispositivo utiliza como electrolito una membrana polimérica, que puede ser intercambiadora de protones o aniones. En la **Figura I. 5** se muestra el ejemplo de una URFC con membrana alcalina. En ella se pueden distinguir dos electrodos, el primero, denominado electrodo de hidrógeno, en el cual se van a llevar a cabo las reacciones electroquímicas que involucran al hidrógeno. De esta manera, cuando el equipo trabaje como electrolizador, el electrodo de hidrógeno actuará como cátodo generando H₂ para su almacenamiento, mientras que, cuando el equipo trabaje como pila de combustible, el electrodo de hidrógeno hará las veces de ánodo, donde ocurrirá la HOR. Por otra parte, el otro electrodo del dispositivo, denominado electrodo de oxígeno, será aquel en el que se produzcan las reacciones que involucran al oxígeno, actuando como ánodo en modo electrolizador, donde tendrá lugar la OER, y como cátodo en modo pila de combustible, ocurriendo la ORR [7, 8, 28]. Mediante esta configuración, se consigue un dispositivo que permite, por un lado, el almacenamiento de energía en forma de vectores energéticos como el H₂ que permiten el almacenamiento a largo plazo, ya que se evita el proceso de autodescarga que sufren las baterías convencionales. Y, por otro lado, permite la obtención de energía a partir de dicho vector energético exclusivamente cuando la demanda energética lo requiera.

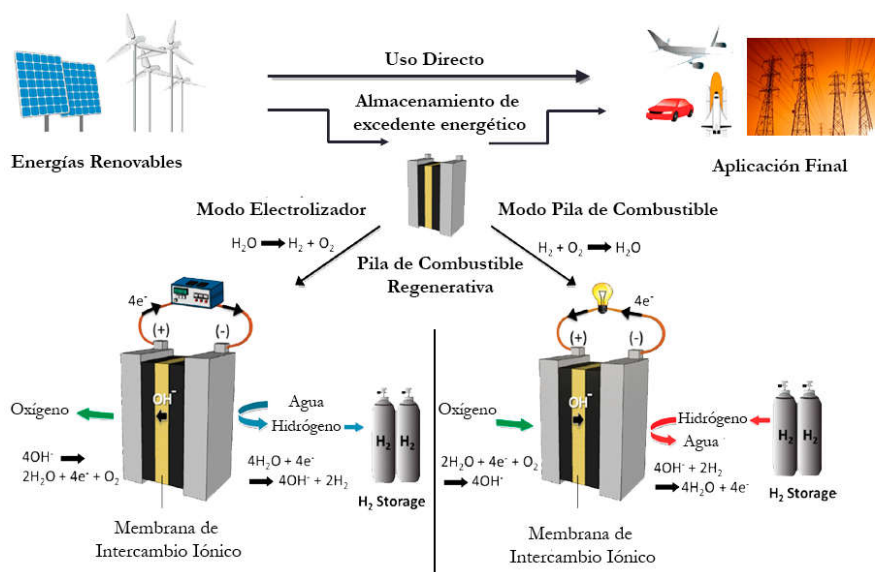


Figura I. 5. Esquema de funcionamiento de una pila de combustible regenerativa adaptado de [8].

La principal dificultad a la hora de diseñar este tipo de dispositivos reside en la utilización de catalizadores bifuncionales, ya que, el catalizador usado tanto en el electrodo de hidrógeno, como en el de oxígeno, tiene que ser activo para el par de reacciones correspondientes. En el caso del electrodo de hidrógeno esto no es un gran problema, debido a que las reacciones de evolución y reducción de hidrógeno son reacciones sencillas en las que únicamente se produce el intercambio de dos electrones (**ec. I. 4, ec. I. 9**), por lo que es posible encontrar materiales que sean activos en ambas reacciones [29]. Por el contrario, en el caso del electrodo de oxígeno los mecanismos de las reacciones de ORR y OER son más complejos debido al intercambio de 4 electrones en cada una de ellas (**ec. I. 5, ec. I. 10**), lo que hace que sea más difícil encontrar electrocatalizadores que sean activos en ambas reacciones. De esta forma, en el desarrollo de pilas de combustibles regenerativas de una sola unidad, los electrocatalizadores bifuncionales serán esenciales, sin embargo, su desarrollo no es sencillo. Aparte de la alta actividad catalítica deseada y las buenas propiedades electrónicas, los catalizadores bifuncionales deben ser resistentes a la corrosión y estables en el medio electrolítico. Además, los requisitos para que un material catalice la OER son bastante diferentes para los materiales que catalizan la ORR. Para la ORR, los mejores materiales catalíticos conocidos son los basados en Pt, que no son activos para la OER. Mientras que, los electrocatalizadores basados en Ru e Ir son buenos para la OER, pero no son activos para la ORR. En consecuencia, los materiales que se emplean habitualmente como catalizadores bifuncionales para el electrodo de oxígeno de los URFC son una mezcla de platino y rutenio, iridio o sus óxidos [30-32]. En este sentido, el uso de membranas de

intercambio aniónico como electrolito mejora la reactividad y reduce aún más el coste de capital de los electrocatalizadores, así como de los componentes de la pila (membranas, placas bipolares, elementos auxiliares, etc.). El aumento de la cinética de las reacciones utilizando membrana alcalina permite, además, emplear un abanico mayor de materiales que sean activos tanto para la ORR como la OER, hecho que no ocurre con los catalizadores empleados en medio ácido [20].

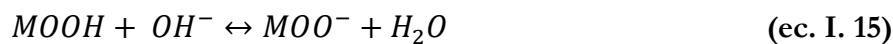
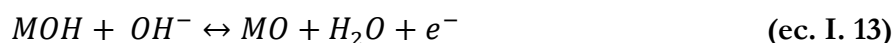
I. 2. 5. Las reacciones de reducción y evolución de oxígeno. Mecanismo disociativo, asociativo y ruta del peróxido de hidrógeno.

Las reacciones de reducción y de evolución de oxígeno han sido, y siguen siendo, objeto de estudio profundo y controversia debido a la dificultad para establecer el mecanismo de reacción [33-36]. Ambas reacciones implican una serie de procesos electroquímicos en múltiples fases (sólida, líquida y gaseosa), incluyendo la difusión del oxígeno, la ruptura de enlaces, la adsorción de reactivos/intermedios, la desorción de productos, etc [37]. Centrándonos en las reacciones en medio alcalino, el cual va a ser objeto principal de investigación en la presente tesis doctoral, la reacción en el electrodo de oxígeno sería la siguiente [22]:



siendo la OER la reacción en sentido inverso, y la ORR la reacción en sentido directo. Sin embargo, esta reacción presenta múltiples mecanismos e intermedios de reacción que van a depender de variables como el pH, la polaridad del agua o los metales utilizados como catalizador.

En medio alcalino, donde la cinética de las reacciones se encuentra favorecida, son muchos los autores que reportan que el mecanismo de reacción más probable es el mecanismo asociativo, tanto para la OER, como para la ORR. Concretamente, Adzic et al. sugieren que en condiciones alcalinas el intermedio de reacción más probable es el OO^- [34]. Por un lado, el mecanismo asociativo para la OER es un mecanismo de 4 electrones que transcurre de la siguiente manera:

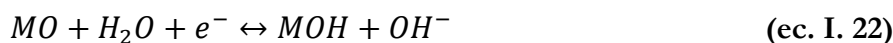


donde M denota un sitio activo en la superficie del catalizador [38, 39].

En el caso de la ORR, esta reacción ocurre de manera inversa a la OER, y el mecanismo puede ocurrir siguiendo una ruta de 2 o de 4 electrones, dependiendo del comportamiento de los intermedios de reacción formados y su interacción con los sitios activos del catalizador. El mecanismo descrito en bibliografía es el siguiente:



o



donde M simboliza un sitio activo del catalizador [22, 38, 39]. El mecanismo diferenciador ocurre en las ecuaciones **ec. I. 20** y **ec. I. 21** donde la reducción del grupo O_2H^- puede dar lugar a dos situaciones distintas. Por un lado, el grupo puede reducirse dando lugar a $MOOH^-$ (camino de peróxido), el cual al separarse del sitio activo del catalizador puede pasar al seno de la disolución, finalizando la reacción por un mecanismo de 2 electrones, o bien puede encontrar otro sitio activo, continuando la reacción por el mecanismo de la **ec. I. 21**, completando un intercambio de 4 electrones. Por otra parte, la segunda ruta es la reducción directa del grupo O_2H^- a OH^- realizando un mecanismo de 4 electrones de forma directa. El que la reacción siga un mecanismo u otro va a depender en gran medida del catalizador utilizado, el cual, además, debe ser capaz de llevar a cabo la reacción en un sobrepotencial lo más bajo posible con respecto al potencial de equilibrio de la reacción, el cual es 1,23 V frente al electrodo reversible de hidrógeno (RHE, del inglés “Reversible Hydrogen Electrode”).

Como ya se ha comentado, esto se consigue generalmente mediante el empleo de metales nobles que en la mayoría de los casos no son capaces de realizar ambas reacciones de forma reversible, como es el caso del Pt o el Pd que sólo son activos en la ORR, y distintos óxidos como los de Ru o Ir activos en la OER [14, 36, 40-43].

I. 3. Electrocatalizadores bifuncionales para el electrodo de oxígeno en medio alcalino.

Una URFC necesita trabajar con electrocatalizadores bifuncionales que sean activos en la ORR y en la OER. En el caso de la ORR, el catalizador más estudiado debido a sus buenas propiedades electrocatalíticas es el catalizador de Pt/C (20 - 40%), el cual consiste en una dispersión de nanopartículas de Pt sobre un soporte de carbono [41]. Este catalizador es capaz de activar la ORR a un potencial aproximado a 1,0 V frente al RHE, acercándose mucho al potencial de equilibrio de la reacción (1,23 V frente al RHE) [44]. Sin embargo, este catalizador posee una actividad muy baja para la OER, haciendo que sea preciso el uso de otro tipo de materiales como catalizador. Estos materiales generalmente son óxidos de Ru o Ir, los cuales muestran un potencial de activación en torno a los 1,4 V frente al RHE [42, 43]. Para el desarrollo de URFC con este tipo de catalizadores, son muchos los autores que reportan la síntesis de catalizadores basados en mezclas de Pt-Ir o Pt-Ru para aprovechar las propiedades catalíticas de ambos catalizadores y conseguir un catalizador bifuncional, sin embargo, esta configuración encarece notablemente el desarrollo de estos dispositivos [30-32, 45].

Como se ha comentado anteriormente, el desarrollo de esta tecnología en medio alcalino ha abierto la puerta a la utilización de otros metales como catalizadores para estas reacciones. En la **Figura I. 6** se puede observar la comparación entre la actividad de diversos metales de transición frente a la ORR, en comparación con las energías de enlace del metal (M) con el oxígeno (izq.) y con el anión hidroxilo (dcha.). En ambos diagramas se puede observar como el metal que presenta las mejores propiedades como catalizador es el Pt, ya que, presenta una buena afinidad por el oxígeno que se traduce en una buena actividad. Sin embargo, podemos observar que existe un grupo de metales de transición como son el Cu, Ni o el Co, los cuales presentan una buena actividad para la ORR aunque la energía de enlace con el oxígeno sea inferior [46, 47]. El problema de estos metales en medio ácido reside en su baja estabilidad, lo que dificultaba su uso en sustitución del Pt, sin embargo, su buena estabilidad en medio alcalino hace que este tipo de metales se conviertan en candidatos como catalizadores para la ORR.

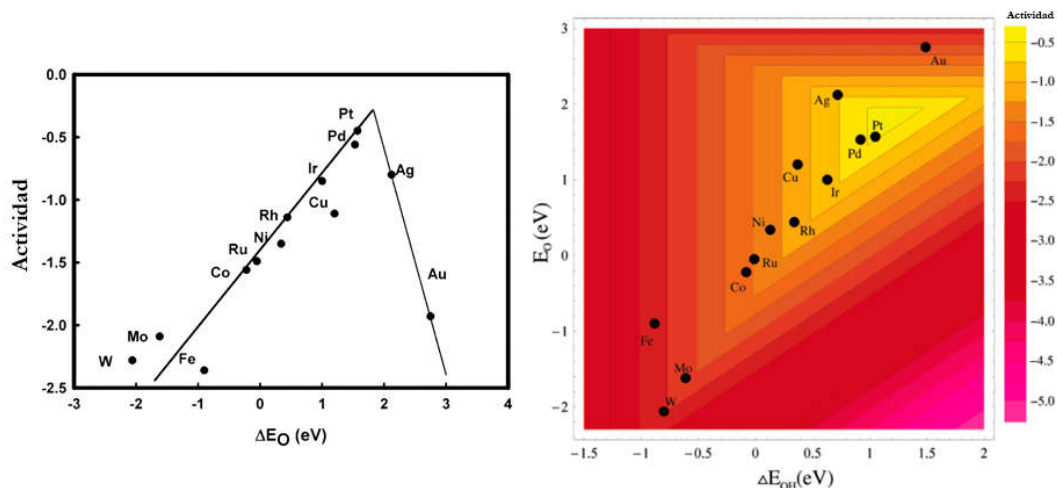


Figura I. 6. Representación tipo “volcano” de la actividad para la ORR de varios metales de transición frente a la energía de enlace M – O (Izq.), junto con la representación de la actividad de los mismos metales para la ORR en función de la energía de enlace M – O y M – OH (Dcha.). Diagramas adaptados de [47].

Para la OER, si analizamos el diagrama de tipo “volcano”, representado en la **Figura I. 7**, podemos observar cómo las especies mejor posicionadas son diversos óxidos metálicos como los óxidos de Ir, Ru, Ni o Co [48]. Tradicionalmente, los materiales más usados para llevar a cabo esta reacción en medio ácido han sido los óxidos de Ir o Ru, o incluso Ir y Ru metálico que, a pesar de presentar un sobrepotencial ligeramente mayor que sus óxidos, son más estables. Al igual que ocurre con el Pt, la baja abundancia de estos metales, junto con su elevado precio, así como, el desarrollo de la tecnología de pilas de combustible en medio alcalino, han hecho que en la actualidad se puedan tener en cuenta alternativas más económicas como los óxidos de Ni (II) o Co en su forma espinela, los cuales presentan sobrepotenciales muy similares a los obtenidos con los óxidos de Ir o Ru [49-52]. Además, como podemos observar en el caso del Co encontramos buena actividad tanto para la ORR como para la OER, lo que implica que pueda ser utilizado como catalizador bifuncional para el electrodo de oxígeno, permitiendo su uso en pilas de combustible regenerativas.

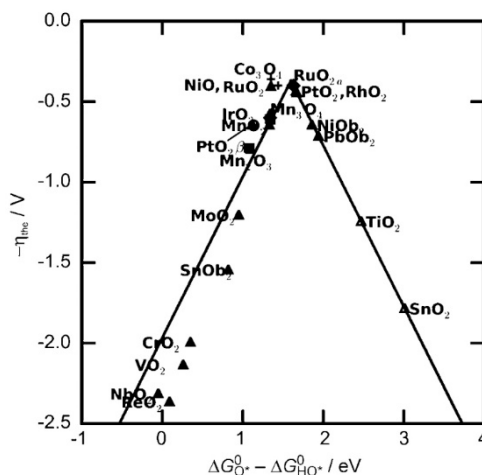


Figura I. 7. Representación tipo “vulcano” del sobrepotencial frente al potencial de equilibrio de la OER, representado frente a la diferencia de energía libre estándar entre los intermedios O^* y OH^* en la OER.

I. 3. 1. El cobalto como electrocatalizador para las reacciones de reducción y evolución de oxígeno.

Como se ha visto en las figuras **I. 7** y **I. 8**, el cobalto y, sobre todo, sus óxidos se postulan como buenos candidatos para sustituir al Pt y los óxidos de Ir o Ru como electrocatalizadores para la ORR y la OER. Aunque el mecanismo de reacción en estos óxidos es aún desconocido, se conoce que está relacionado con la presencia de Co^{2+} y Co^{3+} principalmente. Por un lado, se sabe que un mayor contenido en óxidos de Co^{2+} está relacionado con una mejor actividad para la ORR, mientras que un mayor contenido en Co^{3+} mejora la actividad para la OER [53]. Esto se explica por la capacidad del ion Co^{2+} para adsorber O_2 produciendo la subsecuente reducción del mismo a OH^- , mientras que el caso del Co^{3+} se produce una mayor interacción con los iones OH^- del medio, pudiendo actuar este como reactante para la OER. Es por este motivo que la espinela de Co, o Co_3O_4 , ha ganado tanta importancia en el campo de la catálisis bifuncional para la ORR y la OER, pues su composición mixta de óxidos de Co^{2+} y Co^{3+} favorece este comportamiento [54, 55].

Sin embargo, uno de los problemas principales que presentan los óxidos de cobalto para su uso como electrocatalizadores es su baja conductividad y su baja área. Por ello, el uso de metales carbonosos, tales como el grafeno o las nanofibras de carbono, como soporte para este tipo de óxidos de cobalto está siendo ampliamente estudiado en la actualidad debido a la gran mejora de la actividad que son capaces de proporcionar mediante el aumento significativo de la conductividad y el área activa de los materiales, así como, la creación de sitios activos a partir del cobalto embebido en la estructura del material [52]. El empleo de

materiales carbonosos dopados con nitrógeno ha demostrado mejorar aún más las propiedades catalíticas del Co_3O_4 en medio alcalino, mediante la creación de sitios activos Co – N – C, que favorecen la adsorción del O_2 en la ORR. Así mismo, se ha demostrado que la combinación de Co_3O_4 con estructuras de carbono dopadas con nitrógeno consigue un sobrepotencial entre la ORR y la OER muy similar al obtenido por un catalizador de Pt/C al 20% en peso comercial, y mucho más bajo que el obtenido por un catalizador de IrO_2 comercial. Además, se ha demostrado también un incremento de la estabilidad de este tipo de materiales en comparación con los catalizadores comerciales [52, 56, 57].

I. 3. 2. El uso de materiales semiconductores como electrocatalizadores para las reacciones de reducción y evolución de oxígeno: el Ti y sus óxidos.

Dentro de los metales de transición más estudiados para su empleo como electrocatalizadores para el electrodo de oxígeno en medio alcalino podemos encontrar materiales como el Co, el Fe, el Mn o el Ni, sin embargo, recientemente materiales como el Ti han ganado cierto interés en el campo de la electrocatálisis, debido principalmente a su bajo coste, su abundancia y, sobre todo, a su gran estabilidad en frente a la corrosión [58, 59]. El problema principal que presenta el TiO_2 a la hora de ser utilizado como electrocatalizador para el electrodo de oxígeno es su baja conductividad, debida principalmente a su carácter semiconductor, sin embargo, son varios los autores que han reportado un aumento de la conductividad y la actividad de estos materiales mediante la introducción de vacantes catiónicas en la estructura del TiO_2 denominadas “vacantes de oxígeno (Vo)”, las cuales mejoran la adsorción del oxígeno sobre la superficie del catalizador [60, 61]. Así mismo, otra estrategia para mejorar la actividad de los óxidos de Ti, al igual que ocurría con los óxidos de cobalto, es el uso de materiales carbonosos como el grafeno, y su dopado con nitrógeno, como soporte de éstos. En este caso, existe algún estudio que reporta la capacidad del grafeno para estabilizar especies de Ti^{3+} en la estructura del TiO_2 , obtenidas por un proceso de autodopado. Dichas especies están relacionados con un incremento de la actividad electrocatalítica hacia la ORR [62]. Además, la introducción de especies nitrúro en la estructura del TiO_2 , obteniendo los denominados “oxinitruros de titanio (TiN_xO_y)” ha demostrado incrementar la actividad de estos materiales con respecto a la OER [63]. Por lo que, la formación de materiales híbridos entre el TiO_2 y materiales carbonosos dopados con nitrógeno podría dar lugar a la formación de materiales activos para la ORR y la OER, no reportados hasta el momento.

I. 4. Estructuras de carbono con aplicaciones electrocatalíticas.

Para alcanzar unas prestaciones adecuadas, los metales que se proponen en este trabajo como fases activas deben ser dispersados en un material que sirve como soporte. Entre la gran variedad de materiales que podrían cumplir estas premisas, destacan las nanoestructuras de carbono como soportes para metales activos para las ORR y la OER por su buena conductividad, su alta resistencia mecánica y a la temperatura, así como su flexibilidad y maleabilidad. Entre las nanoestructuras de carbono más utilizadas como soporte de electrocatalizadores caben destacar:

I. 4. 1. Nanofibras y nanotubos de carbono.

Las nanofibras y los nanotubos de carbono son estructuras de carbono de carácter filamentoso formadas por carbonos grafiticos, cuyas láminas bidimensionales se apilan formando fibras, las cuales pueden poseer diámetros de entre 3 y 100 nm. La diferencia principal entre ambas estructuras reside principalmente en la orientación de las capas grafiticas en la formación de la nanofibra. Generalmente podemos encontrar tres tipos de orientaciones (**Figura I. 8**).

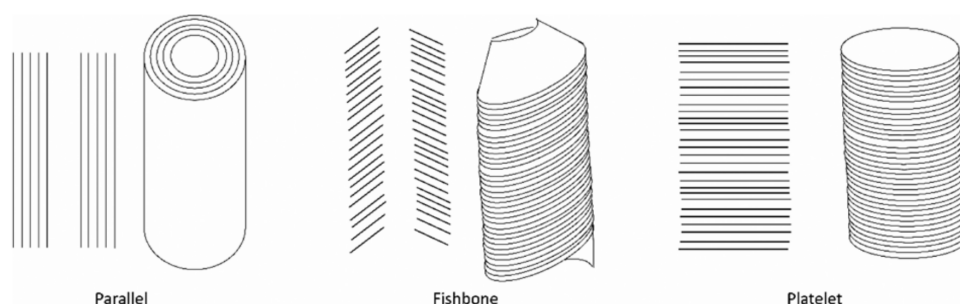


Figura I. 8. Descripción de los distintos tipos de nanofibra en función de la disposición de los planos grafiticos con respecto al plano de crecimiento [64].

Aunque no hay ninguna definición establecida, generalmente se entiende por nanotubo de carbono a la estructura hueca en la que las capas de grafeno se organizan de manera “paralela” al centro de la estructura, tal y como se ve en el primer caso de la **Figura I. 8**. Por otro lado, normalmente en el caso de las nanofibras el interior de la estructura no es hueco, y las capas de grafeno se pueden depositar en forma “fishbone”, en el que las capas de grafeno se colocan de manera inclinada, o en forma “platelet” o perpendicular [65, 66]. Estas estructuras, han ganado especial interés para su aplicación en catálisis por sus buenas propiedades derivadas precisamente de su estructura y composición. Descantan entre estas

propiedades su porosidad, en el rango de los macro y los mesoporos, o estabilidad química y mecánica. Además, su estructura cristalina, la cual dota de conductividad eléctrica y térmica al material, las convierte en buenos candidatos para su aplicación en aplicaciones energéticas y electrocatalíticas [65]. La actividad catalítica de las nanofibras de carbono para las reacciones de ORR y OER, así como su capacidad para mejorar la actividad de diversos óxidos metálicos, ha sido ampliamente reportada en la literatura [67].

I. 4. 2. Óxido de grafeno y grafeno reducido.

Desde su descubrimiento en 2004 por Andre Geim y Konstantin Novoselov, el óxido de grafeno se ha convertido en uno de los materiales más estudiados en el campo de la ciencia de los materiales por sus sorprendentes propiedades [68, 69]. El grafeno es una estructura hexagonal de carbono, donde los átomos de C se unen entre sí a través de una hibridación sp^2 , creando una estructura plana con el espesor de un átomo de carbono tal y como se aprecia en la **Figura I. 9**.

Para la obtención del grafeno se pueden emplear distintos métodos físicos de síntesis como son la exfoliación química, la deposición química en fase vapor o la descomposición térmica de sustratos carbonosos en carburo de silicio (SiC) [70-74]. Aunque las limitaciones que presentan estos métodos de síntesis para la obtención de grafeno en grandes cantidades han hecho que poco a poco estas metodologías se hayan sustituido por las síntesis químicas. Entre todas ellas, destaca la obtención de grafeno a partir de la oxidación del grafito mediante el método de Hummers y Offeman, el cual consiste en la oxidación química del grafito para dar óxido de grafito que es exfoliado posteriormente [75]. Con este método se obtiene un derivado del grafeno que se denomina óxido de grafeno (GO de *graphene oxide*) formado por un número reducido de láminas de grafeno con una gran densidad de grupos funcionales oxigenados. Para la obtención de grafeno reducido a partir de óxido de grafeno, se lleva a cabo la eliminación de los grupos funcionales oxigenados por métodos de reducción que pueden ser químicos o térmicos [76-78]. Con este método de síntesis se obtiene un grafeno con un mayor índice de defectos en la estructura, lo que puede ser de utilidad en aplicaciones catalíticas.

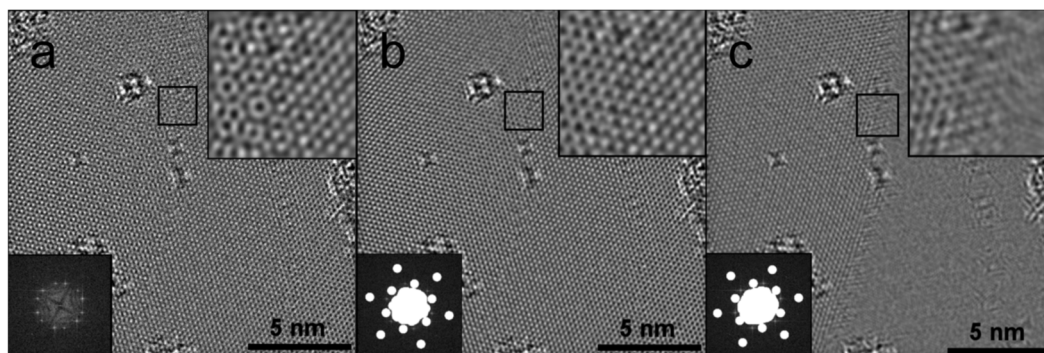


Figura I. 9. Imagen real de una lámina de grafeno, obtenida a través de Microscopía de Electrónica de Transmisión de alta resolución por A. W. Robertson et al. [79].

Al igual que ocurría con las nanofibras y los nanotubos de carbono, la estructura del grafeno le confiere una serie de propiedades de gran interés para las aplicaciones energéticas [80]. Una de las más importantes es su alta conductividad eléctrica. Esto es debido a que en la estructura del grafeno los orbitales sp^2 del carbono se sitúan de manera perpendicular a la lámina, permitiendo el movimiento libre de los electrones a través de ésta de manera constante eliminándose el gap metálico, alcanzando valores de movilidad electrónica de $200000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [69, 76]. La estructura laminar también permite una buena conductividad térmica, que varía entre 3000 y $5000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a temperatura ambiente. También destaca su resistencia mecánica debida a la fortaleza del enlace C – C en el plano bidimensional [76, 81, 82].

Además de su buena conductividad, una de las propiedades a recalcar del grafeno es su versatilidad a la hora de modificar sus propiedades físico-químicas a partir de estrategias de dopado con distintos heteroátomos como el nitrógeno, el azufre o el fósforo permitiendo incrementar su actividad catalítica, aumentando su aplicabilidad más allá de su uso como soporte para otros materiales [83-89]. En el caso concreto del nitrógeno, se ha demostrado que cuando se produce la sustitución de un átomo de C en la estructura grafénica por uno de N, se produce un fenómeno de deslocalización electrónica en el que el N, que posee más electrones que los átomos de C que lo rodean, deslocaliza dichos electrones hacia las bandas π del grafeno induciendo una conductividad tipo n [90]. Dichos defectos en la estructura del grafeno, están altamente relacionados con un incremento en la actividad catalítica de estos materiales frente a reacciones como la ORR y la OER [84, 91-94].

I. 4. 3. Geles de grafeno.

En el año 2010 se reportó un método de síntesis en un solo paso que permitía la obtención de estructuras tridimensionales de grafeno mediante la formación de cadenas a partir de una dispersión de capas de grafeno. Al material obtenido se le denominó hidrogel de grafeno, de acuerdo con el método de síntesis empleado para su obtención [95]. En dicho método, se realiza la reacción hidrotermal en un autoclave sellado de una dispersión de óxido de grafeno en agua, dando como resultado un gel.

Para poder eliminar la fase líquida del gel es necesaria una etapa de procesamiento del gel. En función del tipo de procesamiento empleado para la obtención del gel seco, la estructura del sólido resultante va a presentar propiedades texturales diferentes, distinguiendo tres tipos de geles que se denominan de la siguiente manera:

- Aerogeles: este tipo de geles se caracterizan por su baja densidad, su baja conductividad y por ser translúcidos. Destaca también su alta área superficial, que puede llegar a alcanzar valores de hasta $1500 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, así como, su elevada porosidad, que puede encontrarse entre el 90 y el 99,8 % del volumen del material, con una gran variabilidad de tamaño de poro. La principal característica de los aerogeles frente a otro tipo de geles reside en la etapa de eliminación del solvente del gel, la cual se realiza mediante secado supercrítico. Para ello, se emplea CO_2 como sustituto del disolvente, que generalmente es agua, y posteriormente se procede a la eliminación del CO_2 en condiciones supercríticas. De esta manera se permite la eliminación del disolvente a baja temperatura, evitando la formación de las distintas fases (líquido/gas) que se formarían en un secado convencional a alta temperatura, las cuales ejercerían fuerzas capilares sobre la estructura sólida del gel y provocarían el colapso de la estructura [96, 97].
- Xerogeles: en este caso, al contrario que ocurre en los aerogeles, a fin de abaratar el proceso de síntesis se realiza el secado del gel a presión atmosférica. El método empleado mayoritariamente para la síntesis de este tipo de geles es el secado en estufa, cuya temperatura va a depender del material que componga la fase sólida, bien a presión atmosférica, o bien mediante extracción en vacío. En este tipo de materiales la estructura interna del gel se contrae debido a la tensión superficial que ejerce el disolvente al evaporarse, por ello, la porosidad de este tipo de estructuras es muy inferior a lo que se obtiene en los aerogeles. De media, la porosidad del material representa el 10 % del material aproximadamente, lo que hace que el área superficial de estos materiales sea

muy inferior a la de los aerogeles ($<500 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) y que se produzca un aumento de la densidad del material. Esto es debido a la contracción que sufre el material, el cual puede ser de un tamaño aproximadamente del 15 % con respecto al gel de partida [96, 98].

- Criogeles: Esta tercera variante ha sido objeto de mayor estudio recientemente, ya que es una técnica que permite el control del tamaño de poro, así como la obtención de una alta porosidad, siendo más económica que el secado mediante fluido supercrítico. En estos materiales se juega con las propiedades del disolvente para el control del tamaño de poro en la fase sólida, ya que el proceso principal consiste en la congelación del gel, por tanto, la fase sólida va a sufrir variaciones en su estructura en función del método de cristalización del disolvente. Posteriormente, para eliminar el disolvente del material, se realiza un secado por liofilización. La liofilización es una técnica que consiste en la eliminación del disolvente a baja temperatura, empleando para ello bajas presiones y baja temperatura. De esta manera, el disolvente pasa de fase sólida (obtenida por la congelación del gel) a fase gas (sublimación), consiguiendo así eliminar el disolvente sin que este ejerza ninguna fuerza sobre la estructura del gel. Con este método se consigue mantener una cantidad de poros alta (75 – 90 % del volumen total del gel). El único inconveniente que presenta esta técnica es que necesita de largos tiempos de secado (alrededor de 24 h), así como un equipamiento capaz de recrear las condiciones de sublimación necesarias para el disolvente empleado en la formación del gel [96, 99, 100].

A partir de estos geles, existen multitud de trabajos en los que se han estudiado las propiedades de distintos materiales como *criogeles*, *aerogeles* y *xerogeles* de grafeno, en función del método de síntesis empleado para su obtención [101-104]. Así mismo, la gran versatilidad que obtiene el grafeno para ser dopado con distintos heteroátomos, ha abierto la puerta en la actualidad al estudio de nuevos materiales basados en geles de grafeno para multitud de aplicaciones energéticas, sobre todo, en el campo de la electrocatálisis [105, 106].

I. 5. Materiales compuestos basados en grafeno.

En los apartados anteriores se ha visto como existen opciones prometedoras para su empleo como catalizadores en la ORR y/o OER en medio alcalino, con el fin de disminuir o sustituir el contenido en metales nobles, disminuyendo así el coste de operación de los dispositivos de conversión electroquímica de energía. Un ejemplo de esto son los óxidos de Ti o Co comentados anteriormente, los cuales, al igual que los metales nobles, mejoran significativamente sus propiedades cuando se dispersan sobre un soporte, aumentando su

área específica y/o su conductividad. Sin embargo, encontramos que, muchos de estos metales por sí solos carecen de las propiedades óptimas para poder ser eficientes en ambas reacciones electroquímicas como catalizadores bifuncionales. Por otro lado, el uso de carbones como soportes implica el riesgo de ser corroídos durante la OER al trabajar a potenciales por encima de 1,4 V respecto al electrodo reversible de hidrógeno (RHE, de *Reversible Hydrogen Electrode*) [107]. Esto conlleva un problema importante en la eficiencia a largo plazo de los catalizadores soportados en carbones, ya que la degradación del soporte lleva asociada la aglomeración y el desprendimiento de las nanopartículas en fase activa [108].

En una URFC las reacciones electroquímicas que tienen lugar en el electrodo de oxígeno (ORR y OER) son complejas y necesitan de catalizadores multifuncionales y estables. Una opción interesante es la formación de materiales compuestos o *composites*, que se originan a partir de combinaciones adecuadas de dos o más componentes distintos para dar lugar a un solo material con propiedades químicas y físicas únicas, y amplias posibilidades de aplicación en diversas áreas [109]. En una revisión publicada en 2010 por Antolini [110] se clasifican los materiales compuestos en tres grandes grupos: polímero – carbón, cerámicos – carbón y polímero – cerámico. El primer grupo hace referencia a aquellos “*composites*” que resultan de la hibridación de materiales poliméricos orgánicos conductores como la polianilina (PANI), donde se deposita el catalizador, junto con un material inorgánico, generalmente basado en carbono, como puede ser el grafito. Por otro lado, los “*composites*” cerámicos – carbón son aquellos que se basan en la hibridación de estructuras tridimensionales de carácter cerámico, como son las zeolitas o distintas formaciones basadas en óxidos, como las cadenas de TiO_2 , con estructuras inorgánicas basadas en carbono. Finalmente, los “*composites*” de estructura polímero – cerámico se basa en la hibridación de los polímeros conductores con las estructuras inorgánicas tridimensionales de carácter cerámico ya comentadas.

De estos tres tipos, los cerámicos – carbón, formados por óxidos metálicos y nanoestructuras de carbono como el grafeno propiedades altamente prometedoras en aplicaciones electrocatalíticas [24, 110-112]. Sin embargo, hasta el día de hoy no se conoce el uso de *composites* de óxidos de Ti y Co con estructuras de grafeno dopado con nitrógeno como electrocatalizadores bifuncionales.

Para poder estudiar estos materiales compuestos es necesario utilizar un método de síntesis que permita obtener una mezcla heterogénea de capas de grafeno dopado con nanopartículas metálicas de manera altamente reproducible. Partiendo de estudios realizados por otros autores en la formación de estructuras de Ti con grafeno [113-117], en esta tesis doctoral se

ha escogido el método sol-gel. Un gel es un material sólido compuesto por dos fases, una sólida y una líquida, en la que la fase sólida es la fase continua y la líquida la fase dispersa [118]. En este tipo de materiales el sólido se encuentra formando una fase tridimensional que envuelve al líquido, el cual va a determinar la estructura del gel. Existen diversos tipos de geles como los geles de sílice, compuestos por una red de tetraedros de SiO_4 unidos por puentes siloxano ($\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$), los geles de alúmina o los geles agar – agar [97]. Mediante el procesamiento de los geles se permite eliminar la fase líquida del mismo, dando lugar a la obtención de un sólido con un gran abanico de propiedades como la porosidad, la resistencia mecánica, baja densidad, etc. Por ello podemos decir que en estos materiales distinguimos dos etapas importantes, por un lado, la formación del gel, que recibe el nombre de proceso sol – gel, y, por otro lado, el procesamiento del gel para la eliminación de la fase líquida. La fase sol – gel consiste en la formación del gel, para lo cual, en primer lugar, se lleva a cabo la dispersión de los precursores de partida en medio acuoso que da lugar a una mezcla coloidal formada por la unión entre sí de las partículas en suspensión, creando una red polimérica que envuelve al disolvente. El mecanismo de reacción de este proceso va a depender de las partículas precursoras, por ejemplo en los geles de sílice es muy común realizar la polimerización mediante el empleo de tetraalcóxido de silicio, catalizado con HCl , mientras que en el caso del TiO_2 , se puede emplear n-butóxido de titanio y etanol para llevar a cabo la síntesis del polímero [97, 119].

Mediante este método se pueden crear híbridos TiO_2 - grafeno reducido que pueden ser modificados mediante la variación de los parámetros de reacción, como cantidad de etanol en la disolución de partida, temperatura, tiempo de reacción, etc. permitiendo modificar la naturaleza de los materiales. Así mismo, estos materiales se pueden modificar mediante la introducción de precursores de nitrógeno en el medio de síntesis para conseguir el dopado del grafeno, o la introducción de vacantes V_O en la estructura del TiO_2 que permitan mejorar las propiedades electrocatalíticas de estos materiales. Además, a partir del método sol – gel se permite la introducción de óxidos de cobalto en la estructura del TiO_2 , consiguiendo híbridos $\text{Ti} - \text{Co} - \text{Grafeno}$ que abren la puerta al estudio de una amplia variedad de catalizadores bifuncionales para la OER y la ORR [120-122].

Capítulo II: Objetivos.

El objetivo principal de esta tesis doctoral es el diseño y estudio de nuevos electrocatalizadores bifuncionales basados en metales no nobles, que sean activos y estables en las reacciones de reducción y evolución de oxígeno que tienen lugar en el electrodo de oxígeno de una pila de combustible regenerativa en una unidad de membrana polimérica alcalina. En concreto, se investigará la preparación de materiales compuestos o *composites* basados en nanoestructuras de grafeno dopados con nitrógeno y modificados con nanopartículas de Ti y Co. Para ello se estudiará el método de síntesis sol-gel por ser un método económico, rápido, sencillo y escalable, lo que implica, por tanto, un mínimo número de etapas posibles, el uso de reactivos económicos y de baja toxicidad, en la medida de lo posible, y la obtención de los materiales en el menor tiempo posible. Los *composites* se caracterizarán con diferentes técnicas fisicoquímicas y electroquímicas que permitan relacionar la estructura y morfología del material con su actividad electrocatalítica.

Por consiguiente, a partir del objetivo principal podemos definir los siguientes objetivos específicos:

- Investigar y optimizar el método de síntesis sol-gel para la preparación de nuevos *composites* basados en nanoestructuras de grafeno dopadas con nitrógeno y modificados con nanopartículas de Ti y Co. Se evaluará el efecto de distintos parámetros de síntesis, en la estructura y actividad en las reacciones de reducción y evolución de oxígeno de los materiales en medio alcalino.
- Estudiar cómo afecta la modificación de las nanoestructuras de grafeno dopado con nitrógeno en las propiedades texturales y estructurales de los *composites*, así como en las medidas de actividad y estabilidad electroquímica.
- Realizar estudios de degradación acelerada empleando distintas técnicas electroquímicas donde se incluyen los estudios en celdas convencionales de tres electrodos, así como en electrodos de difusión de gases, que permitan evaluar la durabilidad de los materiales preparados en condiciones de trabajo reales.
- Comparar la actividad frente a los catalizadores comerciales en un sistema prototipo de pila de combustible regenerativa, usando para ello los catalizadores que hayan conseguido los mejores resultados en los sistemas previos de caracterización electroquímica.

Capítulo III: Metodología experimental.

III. 1. Reactivos empleados.

A continuación, se detallan todos los reactivos que han sido empleados para los métodos de síntesis que se describirán en apartados posteriores.

Nombre	Fórmula	Casa Comercial	Pureza
Cloruro de Cobalto (II) hexa-hidratado	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	> 97%
Nitrato de Cobalto (II) hexahidratado	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	> 97%
Acetato de Cobalto (II) tetrahidratado	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar	>98%
n-butóxido de titanio (IV)	$\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$	Alfa Aesar	> 99%
Grafito en copos	C	Aldrich	100%
Permanganato potásico	KMnO_4	Sigma – Aldrich	> 99%
Urea	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	Sigma – Aldrich	> 98%
Etanol absoluto	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Panreac	> 96°
Hidróxido de sodio	NaOH	Alfa Aesar	>99%, “semiconductor grade”
Hidróxido de potasio	KOH	Alfa Aesar	>99%, “semiconductor grade”
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Sigma – Aldrich	95-98%
Ácido fosfórico	H_3PO_4	Panreac	85%
Peróxido de hidrógeno	H_2O_2	Panreac	30% w/v
Nafion®		Sigma Aldrich	5 wt% en mezcla de alcoholes
Fumion®		Fumatech	10 wt% en mezcla de alcoholes
Papel de carbón Sigracet® 39 BC		SGL Carbon	
Fumasep®		Fumatech	
Nitrógeno	N_2	Air Liquide / Carburos Metálicos	99,999%.
Oxígeno	O_2	Air Liquide / Carburos Metálicos	99,999%.
Hidrógeno	H_2	Air Liquide / Carburos Metálicos	99,999%.

III. 2. Síntesis de óxido de grafeno.

Para la preparación de los *composites* es necesario sintetizar previamente el óxido de grafeno, para lo cual se ha empleado el denominado “método de Humers modificado” [75]. Dicho método ha sido ampliamente reportado en bibliografía como una alternativa más segura al original [123], por la no utilización de nitrato de sodio, impidiendo así la formación de gases NO_2 y HNO_3 durante la oxidación del grafito. En la presente tesis doctoral se han empleado dos variaciones del método de Hummers:

- a) El primero ha sido diseñado por la Universidad de la Laguna [124]. En este método, el primer paso para la oxidación del grafito es la introducción de un matraz en un baño de hielo, en el cual se va a añadir la mezcla de reactivos. Al matraz se añade 1 gramo de grafito junto con 30 mL de H_2SO_4 . A continuación, se añaden lentamente 3,5 g de KMnO_4 y se deja agitar la mezcla durante 1 hora. El siguiente paso es retirar el baño de hielo y llevar la mezcla a 35 °C, donde se mantiene durante 1 hora. Transcurrido este tiempo, se añaden 52 mL de H_2O ultrapura y se lleva a ebullición durante 15 min. Se deja enfriar la mezcla, y a continuación, se añaden 140 mL de H_2O ultrapura y 1,25 mL de H_2O_2 al 30%. Por último, se deja la disolución en agitación constante durante toda la noche.
- b) El segundo, ha sido realizado siguiendo la ruta de síntesis planteada por el grupo de Ingeniería Química y Biológica, de la Universidad de Ciencia y Tecnología de Hong Kong [125]. El primer paso es la preparación de una mezcla 9:1 en peso de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ concentrados. Dicha mezcla de ácidos es suficiente para realizar la oxidación de una proporción 1:4 ácido/grafito en peso. A continuación, se añade lentamente a la mezcla una cantidad 6 veces mayor en peso de KMnO_4 que de grafito y se deja en agitación constante durante 18 horas a 50 °C. Una vez transcurrido el tiempo necesario para oxidación del grafito, se añade una pequeña cantidad de H_2O_2 para eliminar el exceso de KMnO_4 y se mantiene en agitación constante durante 4 horas. Mediante este método se pretende la obtención de un óxido de grafito con un alto grado de oxidación, con el fin de favorecer la formación de estructuras porosas de gran aplicabilidad en catálisis.



Figura III. 1. Esquema de síntesis del óxido de grafeno.

En ambos casos, una vez terminado el proceso de oxidación, se lleva a cabo el lavado del material mediante centrifugación, hasta obtener una dispersión de óxido de grafeno a pH neutro. Para completar el proceso de síntesis, el último paso consiste en la exfoliación de las capas grafénicas mediante ultrasonidos.

III. 3. Método sol-gel para la síntesis de composites.

En este apartado se describe el método de síntesis diseñado para la obtención de grafenos reducidos modificados con partículas de Ti y Co, obtenidos a partir del método sol-gel descrito en el capítulo I. Todos los materiales compuestos obtenidos en la presente tesis doctoral parten de este método de síntesis o de su modificación, por lo que todo el método se ha dividido en tres fases:

III. 3. 1. Elaboración del gel precursor.

El método sol-gel consiste en la formación de un gel a partir de la reacción de hidrolización de un alcóxido metálico en presencia de un alcohol. En este caso, dado que los materiales van a ser preparados con Ti, el alcóxido empleado es el n-butóxido de titanio (IV), que en presencia de agua forma enlaces Ti-OH que, posteriormente, a partir de una segunda reacción de hidrólisis dan lugar a la formación de enlaces -Ti-O-Ti- (**Figura III. 2**) [126-128].

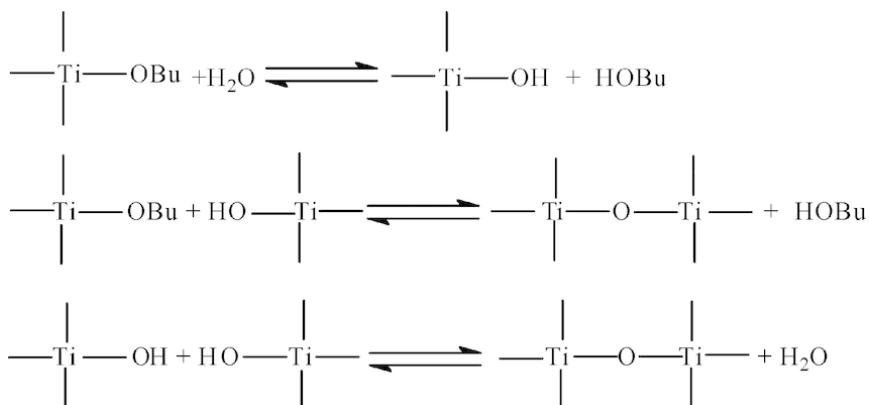


Figura III. 2. Esquema del mecanismo por el que se produce la reacción sol-gel del n-butóxido de Titanio [128].

Para la preparación del gel a partir del n-butóxido de titanio (IV) en presencia de grafeno, se ha considerado una relación en peso 1:1 entre el grafeno y la carga metálica total. Por tanto, el primer paso ha sido la preparación de una mezcla de los precursores metálicos disueltos en etanol, la cual va a depender del metal utilizado para la síntesis del material compuesto. Por un lado, para la síntesis de los materiales monometálicos modificados con Ti (Capítulo IV. I), se ha empleado el propio n-butóxido de titanio (IV) como precursor metálico. Por otra parte, para la preparación de materiales compuestos modificados con Co, se ha empleado $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como precursor metálico. En este caso no se produce la reacción sol-gel al no tratarse de un alcóxido metálico.

Finalmente, en el caso de los materiales compuestos modificados con ambos metales, se ha empleado una relación atómica 1:1 Ti – Co para la preparación de la mezcla precursora. A continuación, se prepara una dispersión de GO en etanol mediante ultrasonidos durante 30 minutos. Para el dopado de los materiales con nitrógeno, se va a emplear urea como fuente de nitrógeno. El uso de urea como agente dopante de materiales carbonos ha sido ampliamente reportada en bibliografía, mostrando buenas tasas de introducción de nitrógeno en estructuras de carbono como el grafeno [129-131]. Por tanto, el paso final para la preparación del gel precursor será la mezcla de la solución preparada con los precursores metálicos con la disolución de óxido de grafeno, y a continuación, la adición de urea en polvo en una proporción 1:5 grafeno/urea en peso. Por último, se deja la mezcla precursora durante toda la noche a temperatura ambiente.

III. 3. 2. Reacción de estado sólido a alta temperatura.

Una vez que se ha preparado el gel precursor, el siguiente paso para completar la síntesis de los catalizadores basados en grafenos reducidos estudiados en los capítulos IV y V es la pirólisis del gel a alta temperatura, para lo cual se han empleado principalmente dos configuraciones. En la primera, se ha empleado un reactor vertical de cuarzo de 20 mm de diámetro como el de la **Figura III. 3 – A**, el cual contaba con un relleno de abalorios de cuarzo por los que fluía el gas inerte de abajo hacia arriba, y un plato poroso sobre el que se asentaba la muestra. Para el calentamiento de este reactor se ha empleado un horno de la casa Watlow (**Figura III. 3 – B**).

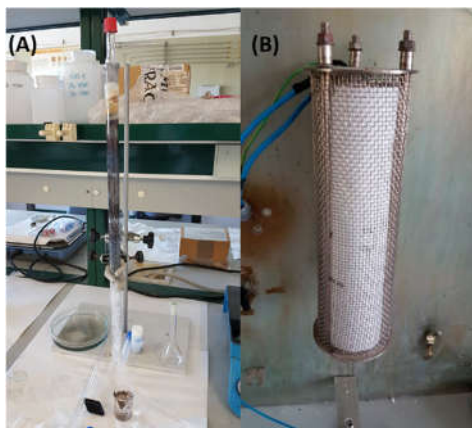


Figura III. 3. Reactor (A) y horno (B) empleados para la realización de la síntesis en configuración vertical.

Basándonos en trabajos realizados de manera simultánea por el grupo, en el estudio del dopado de grafenos con nitrógeno [129], se determinó que la mejor temperatura para realización del tratamiento térmico de nuestros catalizadores debía encontrarse entre 700 y 800°C, ya que, por debajo de esas temperaturas predomina la formación de nitruros de carbono, que se depositan en la superficie de las capas de grafeno disminuyendo la cantidad de sitios activos de este material y, en consecuencia, disminuyendo la actividad catalítica que estos materiales poseen para la ORR y la OER. Es por ello que, en este caso se ha estudiado la síntesis de los materiales tanto a 700 como a 800°C, incluyendo además el estudio de la influencia del tiempo de tratamiento en los catalizadores preparados. Para realizar dicho estudio se han realizado los tratamientos térmicos de las muestras siguiendo el esquema a continuación:

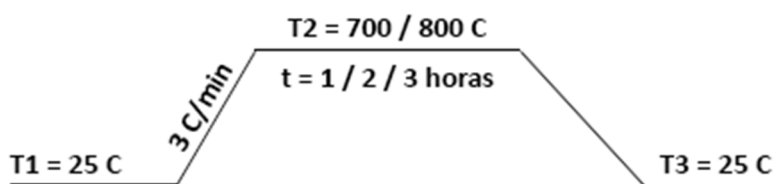


Figura III. 4. Esquema de variables estudiadas durante la síntesis de los composites.

III. 3. 3. Síntesis de composites con estructuras tridimensionales de grafeno.

El tercer grupo de catalizadores estudiados en este trabajo (capítulo VI) se basa en la formación de estructuras tridimensionales de grafeno o *criogeles* de grafeno, con las cuales se ha pretendido mejorar las propiedades texturales de los composites preparados en el apartado anterior.

Para la formación de *criogeles* de grafeno ha sido necesario modificar la ruta de síntesis descrita en los dos apartados anteriores. El primer paso es el mismo que el del apartado a, preparando el gel precursor de partida, salvo que, en este caso, el medio de reacción empleado es agua en lugar de etanol. Para ello se realiza la dispersión de los precursores metálicos con una pequeña cantidad de etanol, y la de grafeno en agua. A continuación, se mezclan ambas disoluciones y se añade urea como fuente de nitrógeno. Posteriormente, en lugar de dejar la mezcla toda la noche a temperatura ambiente, se lleva a cabo la reacción hidrotermal a alta presión y temperatura. Para ello, se somete la mezcla a 180 °C durante 12 horas, en un autoclave de teflón sellado en un recipiente de acero inoxidable.

El siguiente paso de la reacción es la obtención del gel seco. Para ello se ha utilizado la técnica de liofilizado, en la que el gel se congela con nitrógeno líquido, y a continuación se introduce en un liofilizador para su secado a baja presión y temperatura, durante 12-18 horas. Una vez secado, se obtiene un *criogel* como el de la **Figura III. 5 – B**.

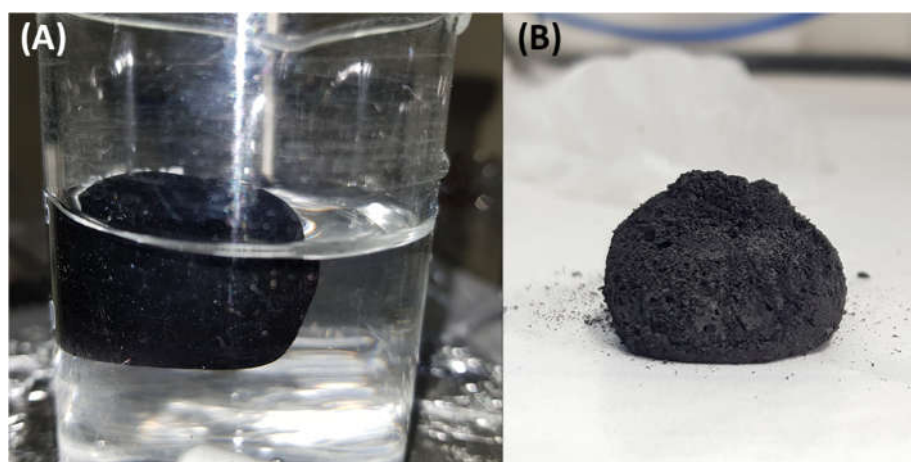


Figura III. 5. (A) Gel de óxido de grafeno preparado a partir de una reacción hidrotermal. (B) *Criogel* de grafeno obtenido por liofilización.

Finalmente, una vez obtenido el *criogel* seco, se procede a su reducción a alta temperatura tal y como se ha realizado con los grafenos reducidos del apartado b. Para ello, se ha empleado un reactor horizontal, compuesto por un horno Watlow como el de la **Figura III. 6**, mediante el cual se producía el calentamiento de un reactor de cuarzo de 30 mm de diámetro.



Figura III. 6. Reactor en configuración horizontal.

En este caso, además del empleo de una nueva estructura tridimensional de grafeno, se ha llevado a cabo el estudio de la influencia del precursor de Co en la actividad de los materiales. Para ello se ha llevado a cabo la preparación de materiales compuestos, basados en geles de grafeno, empleando $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ como precursores de Co, que posteriormente han sido pirolizados a 800 °C durante 1 hora, empleando una rampa de calentamiento de 3 °C/min.

A modo de resumen, la **Figura III. 7** muestra un esquema del proceso de obtención de los distintos materiales preparados en la presente tesis doctoral:

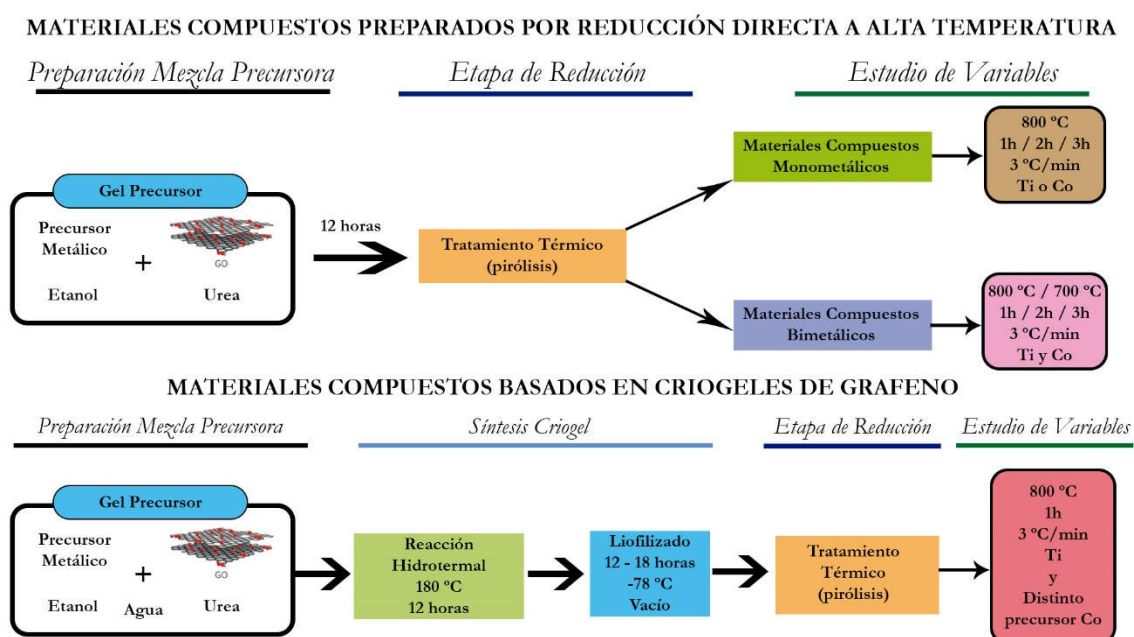


Figura III. 7. Esquema resumen de los métodos de síntesis empleados.

III. 4. Caracterización físico-química.

En este apartado se van a describir todas las técnicas de caracterización físico-química empleadas para la caracterización de los materiales sintetizados en los apartados anteriores.

III. 4. 1. Técnicas microscópicas.

Para el estudio de las propiedades morfológicas y estructurales de los materiales se han empleado dos tipos de técnicas microscópicas:

III. 4. 1. 1. Microscopía de barrido (SEM).

Esta técnica se basa en el bombardeo con electrones de la superficie de la muestra. Para ello, el equipo emplea un filamento que es el encargado de generar el haz de electrones que iluminan la muestra realizando un barrido siguiendo una trayectoria de líneas paralelas sobre la superficie de la muestra. La irradiación de la muestra con el haz, produce una serie de efectos secundarios que pueden ser captados por los detectores del equipo.

Cuando el haz primario choca con la superficie de la muestra pueden ocurrir dos fenómenos principalmente, por un lado, puede provocarse la liberación de electrones secundarios, que son electrones de baja energía (<50 eV) y que se producen por la emisión de éstos por parte de los átomos que conforman la muestra en estudio, generalmente aquellos que se encuentran en la capa superficial de muestra. Estos electrones secundarios, son recogidos por una serie de detectores, y en función de su intensidad, el software del equipo es capaz de generar una imagen tridimensional de la muestra. El segundo de los fenómenos que se produce cuando el haz de electrones choca con la muestra es la aparición de electrones retrodispersados. Éstos son aquellos provenientes del haz de electrones, que han sido reflejados por interacción con la superficie de la muestra. Estos electrones son útiles para revelar diferencias en la composición química, dado que en función del peso molecular de la especie con la que se produce la interacción, la reflexión será mayor o menor, creando diferencias de contraste en la imagen obtenida.

Durante esta tesis, se han empleado tres microscopios distintos para la caracterización de las muestras. Las imágenes fueron tomadas utilizando un microscopio SEM EDX Hitachi TM-1000 (**Figura III. 8 – A**) del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, un SEM de Campo Philips XL30 S-FEG de la Universidad Autónoma de Madrid y finalmente un SEM EDX Hitachi S-400 N de presión variables hasta 270 Pa, del Instituto de Carboquímica (**Figura III. 8 – B**).

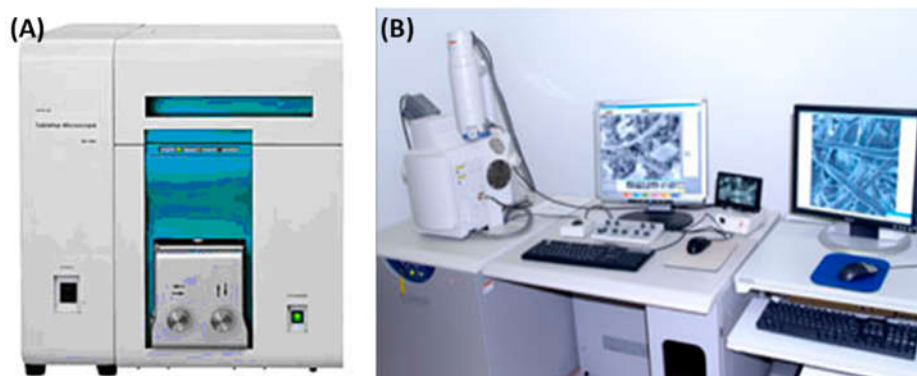


Figura III. 8. Foto de varios de los equipos SEM que han sido empleados a lo largo de la tesis doctoral.

III. 4. 1. 2. Microscopía de transmisión (TEM).

La microscopia TEM es una de las técnicas más empleadas para la caracterización físicoquímica de catalizadores, ya que permite la obtención de imágenes de la estructura de los mismos a bajos espesores del orden de los nanómetros. El funcionamiento de un microscopio TEM consiste en el bombardeo de la muestra que se desea analizar con un haz de electrones. Cuando los electrones interaccionan con la muestra, bien pueden ser rebotados o absorbidos por la misma, o bien pueden atravesarla formando una imagen aumentada de la misma, que podemos registrar.

Esta técnica es especialmente útil en la caracterización de nanopartículas metálicas soportadas debido al alto contraste que se produce entre los átomos metálicos, que permite obtener información acerca del tamaño, morfología y dispersión de las partículas metálicas.

Durante la presente tesis doctoral se han empleado tres equipos distintos:

- Microscopio FEI Tecnai F30 con posibilidad de trabajar en modo TEM y STEM, con una resolución para cada modo de 1,9 y 1,38 Å respectivamente. Presente en el Insituto Universitario de Investigación en Nanociencia de Aragón, de la Universidad de Zaragoza (**Figura III. 9 – A**).
- Microscopio JEOL JEM-3010 (300kV) con una resolución a punto de 0,2 nm. Equipo presente en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC en Madrid (**Figura III. 9 – B**).
- Microscopio JEOL-2000FXII (200kV) con una resolución a punto de 0,28 nm. Este equipo pertenecía al Servicio de Microscopía Electrónica del Centro Politécnico Superior de la Universidad de Zaragoza.

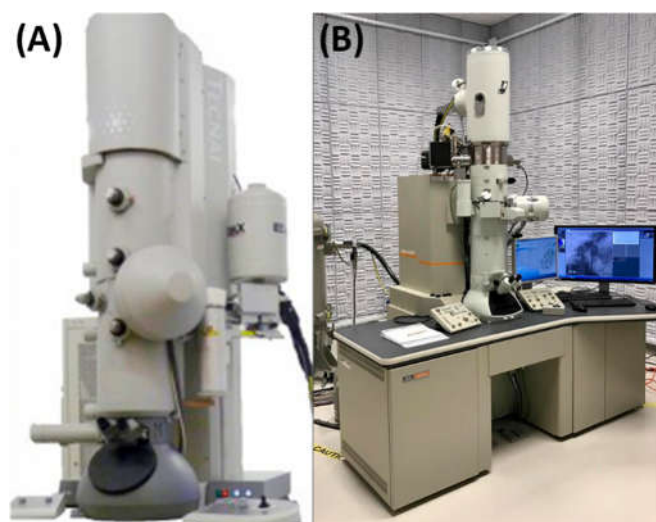


Figura III. 9. Foto de los equipos TEM utilizados durante la tesis

III. 4. 1. 3. Análisis por dispersión de energía de rayos-x (EDX o EDS).

Esta técnica se utiliza generalmente como técnica complementaria acoplada a un microscopio electrónico. El microscopio electrónico tiene la facultad de poder concentrar de manera controlada un haz de electrones de alta energía sobre un punto determinado de la muestra. Esta interacción provoca una serie de tránsitos electrónicos entre diferentes niveles de energía, provocando la excitación de los átomos irradiados. Estos átomos excitados van a emitir una energía característica del elemento durante su relajación. Esto es especialmente útil para la determinación de metales soportados sobre superficies carbonosas.

Los análisis realizados utilizando esta técnica han sido realizados empleando un detector EDX Röntec XFlash de Si (Li) acoplado al microscopio SEM del Instituto de Carboquímica, un espectrómetro EDAX acoplado al microscopio TEM del Instituto Universitario de Investigación en Nanociencia de Aragón, de la Universidad de Zaragoza, y un detector de rayos-x (EDS) acoplado al SEM del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica.

III. 4. 2. Difracción de rayos-x (XRD).

La difracción de rayos-x o cristalografía de rayos-x es una técnica de caracterización que aprovecha el fenómeno de difracción de los rayos-x a través de las estructuras cristalinas de las sustancias sujetas a estudio. Un compuesto cristalino puede considerarse como una agrupación periódica y ordenada de átomos. Cuando es alcanzado por un haz de radiación cuya longitud de onda es de similar magnitud a la distancia interatómica, éste se difunde

dando lugar a diferentes tipos de interferencias que son constructivas en unas direcciones privilegiadas.

Así la intensidad del haz difractado depende de la disposición geométrica de los átomos y de la clase de átomos presentes. Esto hace que cada sustancia cristalina presente un espectro de difracción específico que permite su identificación, mediante el uso de la Ley de Bragg, incluso cuando dicha fase se encuentra formando una mezcla con otras estructuras cristalinas diferentes [132, 133].

Esta técnica es sumamente útil para el estudio del grado de grafitización de estructuras cristalinas de carbono, como es el caso del grafeno. Cuando el grafeno se encuentra en su forma oxidada, u óxido de grafeno, el plano cristalográfico correspondiente a la familia de planos (002) aparece a valores de 2θ cercanos a $10,8^\circ$ [134]. Sin embargo, cuando el grafeno se reduce térmicamente, los grupos oxigenados salen de la estructura del GO, permitiendo una distancia interplanar menor que modifica la estructura cristalina del material y hace que el plano (002) se desplace a valores más altos de 2θ , próximos a 26° [129, 134, 135]. Dicha distancia interplanar, puede ser calculada aplicando la Ley de Bragg (ec. III. 1), donde $c/2$ es el espacio interplanar promedio, λ es la longitud de onda de la radiación (0,15406 nm) y θ_{002} es el valor del ángulo de refracción del pico [132, 133].

$$c/2 = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{002}} \quad \text{(ec. III. 1)}$$

Así mismo, se puede obtener el tamaño de cristal que forma el conjunto de capas, a partir de la ecuación de Debye-Sherrer (ec. III. 2) donde L_c es el valor del tamaño de cristal, β_x es la anchura de pico a media altura, obtenida mediante una aproximación del pico a una función pseudo-Voigt usando el algoritmo Mandquart.

$$L_c = \frac{0,94\lambda}{\beta_x \cos \theta_x} \quad \text{(ec. III. 2)}$$

Siendo esta ecuación muy útil también para el estudio de nanopartículas metálicas, ya que, a través del cálculo del tamaño de los dominios cristalinos para una fase concreta, se puede tener una estimación del tamaño de partícula promedio en la sustancia en estudio.

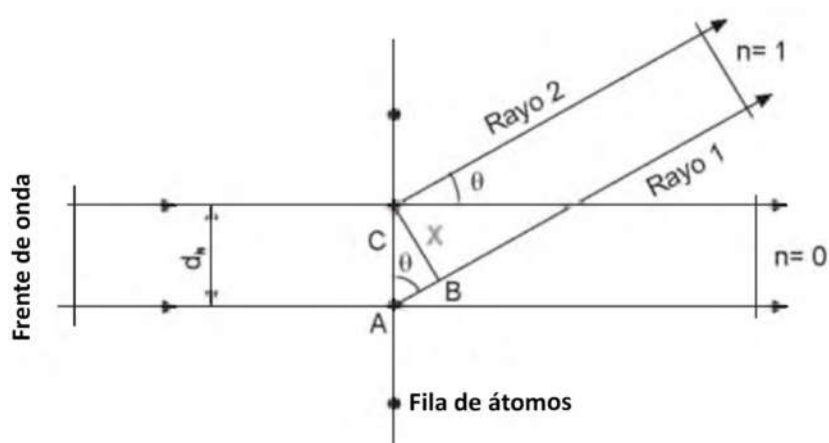


Figura III. 10. Esquema del fenómeno de difracción con interferencia constructiva en θ grados adaptado de [133].

En esta tesis doctoral se han empleado principalmente dos equipos para la determinación del espectro cristalino de los diferentes catalizadores preparados:

- Un difractómetro de rayos-X Policristal X'Pert Pro PANalytical con una configuración θ - 2θ que emplea radiación $\text{CuK}\alpha$ (**Figura III. 11 – A**).
- Un Bruker AXS D8 Advance con posibilidad de trabajar en geometría Bragg-Brentano θ - θ , con un ánodo de cobre (radiación $\text{CuK}\alpha$) y una potencia de 1600W (**Figura III. 11 – B**).

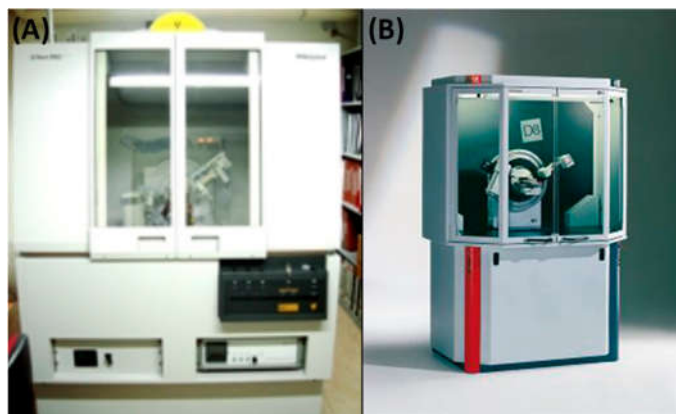


Figura III. 11. Equipos XRD utilizados en (A) el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica y (B) el Instituto de Carboquímica.

III. 4. 3. Espectroscopia Raman.

La espectroscopia Raman es una técnica no destructiva muy útil en el estudio de estructuras carbonosas y óxidos metálicos. La técnica lo que estudia principalmente son los modos de baja frecuencia de la sustancia en estudio, en concreto los modos vibracionales y rotacionales

de las moléculas, proporcionando información acerca de los enlaces químicos y los grupos funcionales presentes en dicha sustancia.

Esta técnica se basa en la irradiación de la muestra con un láser monocromático con una longitud de onda determinada que puede ir desde el espectro visible hasta el infrarrojo. La interacción del haz con la muestra produce la excitación de las moléculas a un estado energético superior. Cuando la molécula se relaja vuelve a su estado energético original, produciéndose la emisión de energía con frecuencia igual a la energía absorbida. Sin embargo, algunas moléculas, en lugar de volver a su estado original siguiendo la ruta anterior, lo pueden hacer liberando una energía ligeramente superior (efecto anti-Stokes) o inferior (efecto Stokes) a la absorbida. En consecuencia, la espectroscopia Raman lo que hace es medir esas variaciones de frecuencia que son características del material analizado, e independientes de la radiación incidente, permitiendo elaborar patrones para la identificación de sustancias[136].

A partir de dichos espectros Raman podemos obtener también información acerca del grado de grafización en materiales carbonosos. El espectro Raman de primer orden de grafeno muestra dos bandas de absorción características a 1350 y 1580 cm^{-1} aproximadamente, denominadas bandas D y G respectivamente. La banda G es característica de todos los materiales gráfiticos, mientras que la banda D está asociada a la presencia de defectos cristalinos en la estructura los planos basales que conforman una estructura gráfitica. Mediante el estudio de las bandas D y G puede aportar mucha información acerca de las propiedades del cristal de grafito mediante el cálculo de la relación de intensidad I_D/I_G . A partir de este parámetro se puede obtener información acerca del número de defectos que tiene la estructura gráfitica, siendo mayor cuanto mayor sea la relación de intensidades. También puede ser empleado para determinar el tamaño de cristal en dirección paralela a los planos gráfiticos (L_a)[137].

En esta tesis se han empleados dos equipos distintos, por un lado, se ha empleado un espectroscopio Micro-Raman confocal Horiba Jobin Yvon HR800 UV, que emplea dos láseres de distinta longitud de onda (532 y 785 nm), con óptica preparada para láser UV y detector CCD, del Servicio de Análisis del Instituto de Carboquímica. Por otro lado, se ha empleado un equipo Renishaw in Via Raman Microscope equipado con dos láseres de 532 y 785 nm, que se encuentra en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica.

III. 4. 4. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-x (XPS).

La técnica XPS es una de las más utilizadas en la caracterización de sólidos, debido a la gran información que aporta acerca de la química superficial. La técnica se basa en la irradiación de la muestra con un haz de rayos-x monoenergético y se analiza la energía de los electrones emitidos. Normalmente para la generación del haz se emplean dos tipos de ánodos, el de magnesio o $MgK\alpha$ con una energía de 1253,6 eV, o el de aluminio o $AlK\alpha$ con una energía de 1486,6 eV.

La interacción entre los rayos-x y los átomos de la muestra se produce por un efecto fotoeléctrico que causa la emisión de electrones, los cuales tienen una energía cinética que está directamente relacionada con la energía de enlace del orbital atómico de donde provienen los electrones emitidos (BE), como demuestra la **ecuación III.3**:

$$BE = h\nu - E_c - \Phi_s \quad (\text{ec. III.3})$$

donde $h\nu$ es la energía del fotón, E_c es la energía cinética de los electrones emitidos, y Φ_s es la función de trabajo del espectrómetro.

La energía cinética del fotoelectrón es característica de cada una de las especies que se encuentren presentes en la muestra en estudio. Además, se debe tener en cuenta que el entorno químico afecta a la energía con que los electrones se encuentran atraídos por el núcleo del átomo, creando desplazamientos en la BE. Estos desplazamientos vendrán ocasionados principalmente por la presencia de otros elementos químicos en las inmediaciones, por el estado de oxidación o por la fuerza del enlace químico. Por tanto, conociendo el desplazamiento hacia menores o mayores BE, con el consiguiente desplazamiento de los picos fotoeléctricos, se pueden elaborar patrones que permitan identificar la presencia de especies dentro de la muestra en estudio [138, 139]. Además, el análisis de la intensidad de los picos fotoelectrónicos, así como el área de los mismo, permite realizar el estudio cuantitativo de los mismos teniendo en cuenta el factor de sensibilidad o RFS, que es distinto para cada una de las especies en estudio.

No obstante, debemos tener presente que el XPS es una técnica superficial, pues, a pesar de la buena penetrabilidad de los rayos-x blandos utilizados en esta técnica, que es del orden de 1-10 micrómetros, los fotoelectrones emitidos provienen principalmente de las capas más externas del sólido. Este hecho se debe principalmente a que no todos los electrones emitidos son capaces de abandonar la superficie del sólido, ya que durante su recorrido sufren

colisiones que provocan la pérdida de energía de los mismos. Aplicando la curva universal del camino libre medio de los electrones (**Figura III. 12**) podemos ver que, en un material sólido, un electrón puede desplazarse únicamente entre 0,4 y 4 nm antes de sufrir alguna colisión inelástica con los átomos del sólido [139].

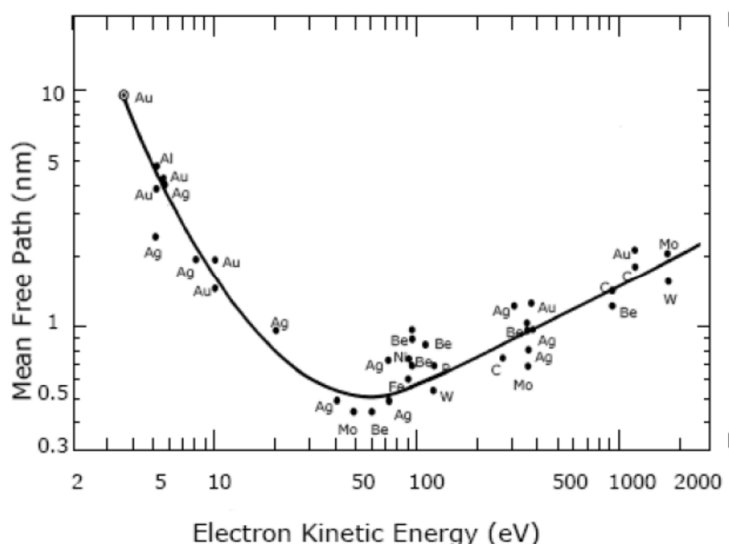


Figura III. 12. Curva universal de profundidad de escape de los electrones en función de su energía cinética.

En la presente tesis doctoral las medidas XPS fueron realizadas utilizando dos analizadores distintos. Por un lado, se ha empleado un espectrómetro ESCA+ de OMICRON, el cual emplea una fuente dual de rayos-x ($\text{MgK}\alpha=1253,6 \text{ eV}$, $\text{AlK}\alpha=1486,6 \text{ eV}$), analizador hemisférico y detector con 7 channeltrons, del servicio de análisis del Instituto de Carbonquímica (**Figura III. 13 – A**). Por otro lado, algunas de las medidas fueron realizadas en el servicio de análisis del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica en su Analizador de energía SPECS PHOIBOS 150 9MCD con detector Multi-channeltron de 9 canales, fuente de rayos-x monocromática con ánodo de Al/Ag y no monocromática con ánodo de Al/Mg (**Figura III. 13 – B**).

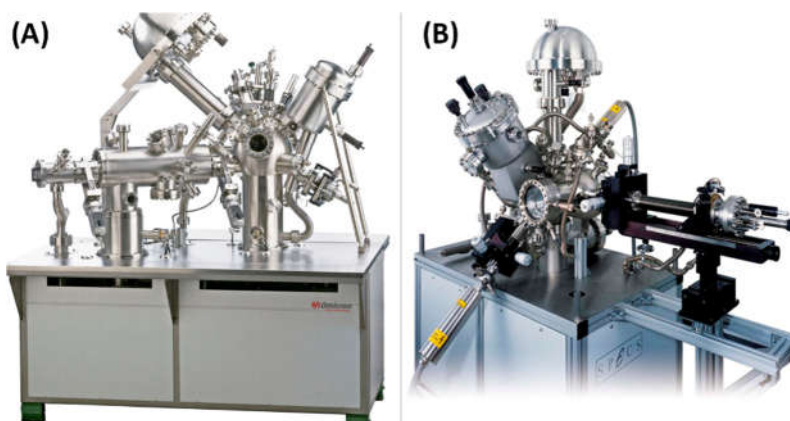


Figura III. 13. Equipos XPS empleados en (A) el Instituto de Carboquímica y (B) el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica.

En todas las medidas obtenidas, se ha utilizado el espectro de alta resolución del orbital C1s como patrón de calibración, ajustando su valor a 284,6 eV. Los espectros obtenidos fueron tratados utilizando el software CasaXPS®, a partir del cual se ha realizado la deconvolución de los distintos picos para la identificación de las especies.

III. 4. 5. Análisis químico.

Para la determinación de la composición química en peso de cada una de las muestras preparadas a lo largo de la tesis se emplearon principalmente dos técnicas. Para la determinación de C, N, H y O se utilizó la técnica de análisis elemental, la cual se basa en la combustión completa de la muestra, oxidándola por completo- Esto produce una serie de gases de combustión que pueden ser cuantificados mediante sensores selectivos basados en infrarrojo. Para el análisis elemental de las muestras se emplearon, un analizador Thermoflash 1112 del servicio de análisis del Instituto de Carboquímica, y un analizador LECO CHNS-932, del Servicio Interdepartamental de Investigación (SIdI) de la Universidad Autónoma de Madrid.

Para la determinación del resto de elementos de la tabla periódica se ha empleado la técnica de espectrometría de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES). El fundamento de la técnica está basado en la excitación de la muestra a analizar, utilizando para ello plasma de argón, y analizar el espectro de emisión resultante de esta excitación. Es por ello que, para la correcta medida de las muestras, estas deben encontrarse en estado líquido, el cual se nebuliza posteriormente para dar lugar a un aerosol. Los átomos del aerosol al entrar en contacto con el plasma son excitados, y al relajarse volviendo a su estado fundamental emiten una radiación característica de cada átomo, la cual se puede medir

usando un detector de estado sólido. Para la correcta cuantificación de las especies, es necesario calibrar el equipo con una serie de patrones de concentración cercana a la estimada [140].

Para la correcta nebulización de las muestras, ha sido necesario un pretratamiento de la muestra que ha dependido del servicio que ha realizado la determinación de la composición química. En el Instituto de Carboquímica, las muestras han sido tratadas por disolución en peróxido de sodio. En el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, las muestras han sido tratadas digestión en un microondas de alta presión Multiwave 3000 Anton Paar a 60 bares y 210°C durante 20 minutos en una disolución de ácidos con HNO₃, HCl, HF y H₃PO₄ (3:2:3:3 mL). La determinación de la concentración se llevó a cabo mediante el empleo de un espectrómetro ICP-OES ESPECTROBLUE de AMETEK en el Instituto de Carboquímica, y un espectrómetro ICP-OES Optima 3300 DV Perkin Elmer del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica.

III. 4. 6. Fisisorción de nitrógeno. Determinación del área BET.

Cuando hablamos de catálisis heterogénea, un parámetro a tener en cuenta es el área de contacto entre el catalizador y los reactivos, conocida como área superficial del catalizador. A mayor área superficial, mayor será la interacción entre el catalizador y los reactivos y, por tanto, es previsible que el rendimiento del catalizador sea mayor. Una de las técnicas más empleadas para determinación del área superficial es la adsorción de gases. La técnica consiste en la desgasificación del material para, posteriormente, fisisorber nitrógeno en su punto de ebullición (-196 °C) mediante un aumento de la presión del gas. Durante este proceso se registra la isoterma de absorción, la cual va a aportar información acerca de la estructura porosa del sólido, así como del área superficial del mismo.

Las distintas formas de cada tipo de isoterma establecidas por IUPAC (**Figura III. 14**), están relacionadas con diferencias en la energía de interacción entre el material y el gas absorbido, así como con su porosidad. A partir de esta se ha establecido la siguiente clasificación de tamaños de poro[141]:

- Microporos: 0 – 2 nm.
- Mesoporos: 2 – 50 nm.
- Macroporos: >50 nm.

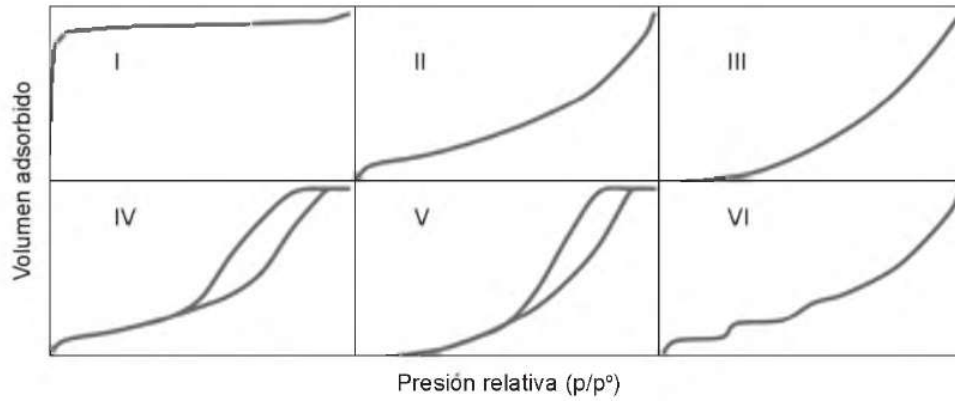


Figura III. 14. Tipos de isoterma de absorción [141].

El método más común para la determinación del área superficial de un sólido a partir de su isoterma de absorción es el método de Brunauer, Emmett y Teller, o método BET [142]. En él, la superficie del sólido se define como una distribución de lugares de absorción en equilibrio dinámico con el gas adsorbido, en el que la velocidad de condensación de las moléculas del gas sobre los huecos vacíos iguala la velocidad de evaporación de las moléculas que se encuentran los huecos ocupados. Este estado se describe a normalmente con la ecuación III. 4:

$$\frac{p}{V(p^0 - p)} = \frac{1 + (c-1)}{V_m c} \times \frac{p}{p^0} \quad (\text{ec. III. 4})$$

donde V_m es la capacidad de la monocapa, c es una constante, p es la presión de equilibrio, p^0 es la presión de saturación del vapor.

El volumen de la monocapa, así como la constante c , pueden ser calculados a partir de la representación de $p/V(p - p^0)$ frente a p/p^0 , donde V es el volumen de gas absorbido a presión relativa (p/p^0) en cm^3/g en condiciones normales, como demuestran las ecuaciones II. 5 y II. 6:

$$V_m = \frac{1}{p+i} \quad (\text{ec. III. 5})$$

$$c = \frac{p}{i} + 1 \quad (\text{ec. III. 6})$$

siendo p la pendiente e i la ordenada en el origen de la representación.

La constante c , es un término de energía relacionado con la entalpía y la entropía de absorción. Un valor de c mayor de 100 normalmente está asociado con una mayor presencia de microporos en el material.

La determinación de las isothermas de absorción se ha realizado mediante fisisorción de nitrógeno a 77 K en el equipo ASAP 2020 de Micromeritics, perteneciente al Instituto de Carboquímica (**Figura III. 15 – A**), y en un equipo ASAP 2420 de Micromeritics, perteneciente al Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (**Figura III. 15 – B**). La determinación del área BET fue realizada utilizando el software de tratamiento de datos MicroActive de la empresa Micromeritics.



Figura III. 15. Equipos para la determinación del área BET utilizados en (A) el Instituto de Carboquímica y (B) en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica.

III. 5. Caracterización electroquímica.

III. 5. 1. Sistemas de caracterización electroquímica.

Dado que el objetivo final de este trabajo es la preparación de materiales que presenten actividad catalítica frente a las reacciones de reducción y de evolución de oxígeno, es necesario medir dicha actividad utilizando para ello una celda electroquímica convencional de tres electrodos como el de la **Figura III. 16 – A**, con dos tipos de configuración en función del electrodo de trabajo empleado.

Este tipo de configuración permite obtener información fundamental acerca de los procesos químicos y electroquímicos que ocurren en el seno del catalizador, eliminando otro tipo de variables que encontramos en sistemas avanzados como las pilas de combustible o los electrolizadores, que afectan significativamente al rendimiento del sistema y que pueden influir de alguna manera en el comportamiento catalítico de los materiales.

Un sistema convencional de tres electrodos (**Figura III. 16 – B**) se compone principalmente de:

- Un electrodo de trabajo: es electrodo donde va a ocurrir la semirreacción de interés, es decir, aquel donde ocurre la reacción de interés y donde se debe colocar el catalizador que se está estudiando.
- Un contraelectrodo o electrodo auxiliar: en toda reacción electroquímica ocurren dos semirreacciones, una en cada uno de los electrodos del sistema. El electrodo auxiliar o contraelectrodo es aquel donde ocurre la reacción complementaria a aquella que se está estudiando en el electrodo de trabajo, y se utiliza para determinar la cantidad de corriente que circula por el sistema. Este electrodo debe ser de área mayor que el electrodo de trabajo para asegurar un correcto flujo electrónico, y además debe estar diseñado en materiales que sean inertes en las condiciones de medida.
- Un electrodo de referencia: se conecta en paralelo entre el electrodo de trabajo y el auxiliar, conectado a una resistencia en serie para evitar que el paso de corriente a través suyo. Su función es determinar el potencial al que se encuentra el electrodo de trabajo, permitiendo realizar medidas a potencial controlado.

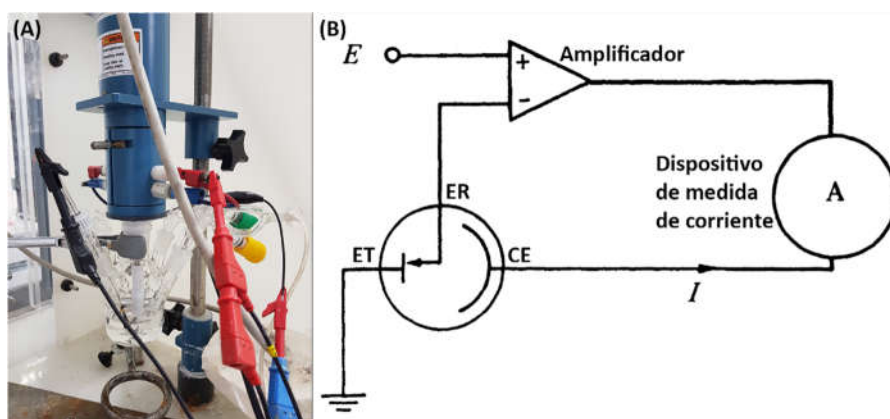


Figura III. 16. (A) Celda electroquímica empleada para la caracterización de los composites. (B) Esquema del sistema electroquímico empleado (ET: electrodo de trabajo, RE: electrodo de referencia, CE: contraelectrodo)[143].

III. 5. 2. Dispositivos y configuraciones empleadas.

El sistema descrito anteriormente se controla mediante un potenciostato, en este caso se han empleado dos potenciostatos en función de las necesidades de la medida. Por un lado, se empleado un potenciostato Micro Autolab Type III para la realización de medidas electroquímicas en las que se ha trabajado en una ventana de corriente entre 0,1 y -0,1 A, y un potenciostato Autolab PGSTAT 302 equipado con módulo de impedancia y módulo

“Bipot”, para la realización de medidas trabajando en ventana de corriente de entre 2,0 y -2,0 A, y para la realización de medidas en modo bipotenciostato (apartado 5. c. ii) y la realización de medidas de impedancia electroquímica (apartado 5. c. iv).

Para el estudio de la actividad electrocatalítica de los materiales sintetizados durante la presente tesis doctoral, se han empleado tres tipos de electrodos de trabajo principalmente:

- Electrodo de disco rotatorio (RDE de *rotating disk electrode*): basado en una barra de carbón vitrificado encapsulado en una funda de teflón (**Figura III. 17 – A**) dejando al descubierto una superficie pulida de 5 mm de diámetro ($a = 0.196 \text{ cm}^2$) en la cual se deposita el catalizador en estudio. Este tipo de electrodo tiene la particular de que es capaz de rotar sobre sí mismo para favorecer la difusión de los reactivos dentro de la celda electroquímica.
- Electrodo de disco-anillo rotatorio (RRDE de *rotating ring disk electrode*): este electrodo es igual que el anterior, con la única diferencia de poseer un anillo de platino que rodea al disco de carbón vitrificado (**Figura III. 17 – B**) el cual se utiliza para realizar la detección y cuantificación de intermedios de reacción de interés.
- Electrodo de difusión de gases (GDE de *gas diffusion electrode*): compuesto por un papel de carbono sobre el que se soporta una capa difusora o GDL impermeable, sobre la que se deposita el catalizador (**Figura III. 17 – C**). Este tipo de electrodo permite la difusión de los gases directamente a través del catalizador en lugar de hacerlo desde la disolución, eliminándose así la influencia del transporte de masa al catalizador. Al eliminar la influencia del transporte de masa, es posible estudiar el comportamiento cinético de los catalizadores con mayor precisión. Este tipo de sistema pretende imitar el comportamiento de los catalizadores en una pila de combustible.

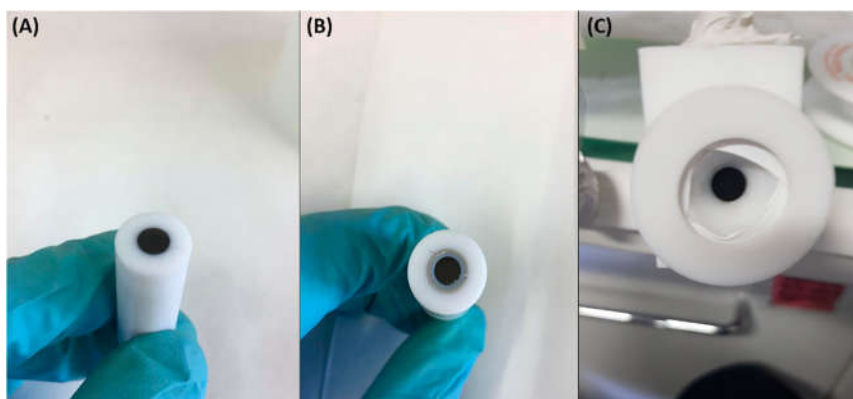


Figura III. 17. Electrodos de trabajo empleados para la determinación de la actividad catalítica de los composites.

III. 5. 3. Procedimiento experimental.

Las medidas realizadas en celda convencional de tres electrodos empleando los electrodos RDE y RRDE fueron realizadas utilizando NaOH 0,1M como electrolito soporte. En función de las medidas a realizar la disolución es saturada con N₂ o con O₂. Así mismo, para las medidas en RDE y RRDE es necesaria la preparación de una tinta catalítica para deposición del catalizador sobre el electrodo. Para su preparación se dispersa el catalizador en una mezcla 2-propanol y H₂O milli-Q mediante ultrasonidos durante 30 minutos. A continuación, se añade Nafion[®] en un 15% en peso como ionómero, para facilitar la adherencia del catalizador sobre la superficie del electrodo. De esta tinta se añade una cantidad suficiente para que la carga de catalizador sobre el electrodo sea de 1500 µg/cm². En todas las medidas realizadas con esta configuración se empleó un electrodo de referencia reversible de hidrógeno (RHE) fabricado a partir de un tubo de vidrio en el cual se introduce un hilo de platino que se sella por uno de los extremos. Este electrodo se prepara justo antes de realizar las medidas mediante el burbujeo de hidrógeno por hidrólisis de la disolución 0,1M de NaOH. Como contraelectrodo se ha empleado una barra de carbón vitrificado de 2 mm de diámetro y 65 mm de longitud.

Las medidas realizadas utilizando el GDE se realizaron en KOH 6M, utilizando un vaso de precipitados de 500 mL como celda de trabajo. Para la deposición del catalizador se dispersa en agua ultrapura una cantidad suficiente de catalizador (cuya carga dependerá del material empleado) y Nafion[®] en un 15% en peso. La mezcla se pone a ultrasonidos el tiempo suficiente para que se evapore el agua hasta formar una pasta o “slurry” que se extiende sobre el GDL con ayuda de una espátula. El electrodo de referencia empleado fue un electrodo de Hg/HgO introducido en un capilar de Luggin el cual se sitúa justo en la superficie del electrodo de trabajo para disminuir al máximo la resistencia del sistema. Como electrodo auxiliar se empleó un disco de platino de 25 mm de diámetro.

III. 5. 4. Técnicas electroquímicas empleadas para el estudio de la actividad catalítica.

III. 5. 4. 1. Voltamperometría cíclica.

De manera previa al estudio de la actividad catalítica es necesaria la realización de una activación de los materiales para confirmar que la señal debida al comportamiento intrínseco del catalizador es estable y se puede cuantificar para eliminarla en el caso de que cause interferencias con la medida de actividad. En este caso, la activación de los catalizadores se

realiza a través de la técnica de voltamperometría cíclica, la cual consiste en el ciclado de potencial entre dos valores dados, registrando la respuesta de corriente del sistema. Para la activación de los catalizadores se realizaron barridos de potencial de entre +0,05 y +1,1 - 1,2 V a una velocidad de 0,1 V/s durante entre 20 y 50 ciclos, hasta obtener un voltamperograma estable con el paso de los ciclos. La **Figura III. 18** muestra el proceso de activación de un catalizador de Pt/C (40 %) como ejemplo.

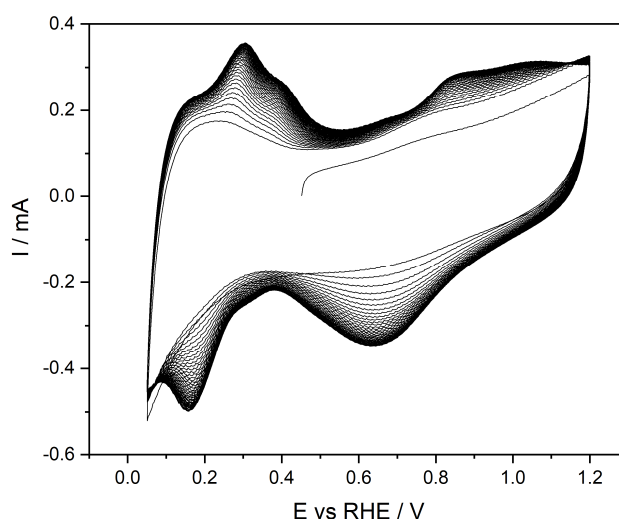


Figura III. 18. Voltamperometría cíclica de activación de Pt (40%)/C realizada en NaOH 0,1M a una velocidad de barrido de 0,1 V/s.

Así mismo, esta técnica ha sido empleada para la obtención de un voltamperograma “blanco” al inicio del estudio de la actividad, justo después de la activación del material. Para ello se ha llevado a cabo una voltamperometría cíclica entre +0,05 y +1,2 V con una velocidad de barrido de 0,02 V/s. Dichos blancos se usan para estudiar el comportamiento de los materiales en ausencia de O_2 , con el fin de determinar los fenómenos electroquímicos debidos únicamente a la matriz del material como son el estado de la superficie del catalizador, presencia de impurezas o posibles sitios activos. La **Figura III. 19** muestra el voltamperograma “blanco” del mismo catalizador de Pt/C que en la figura 17, justo después de su activación.

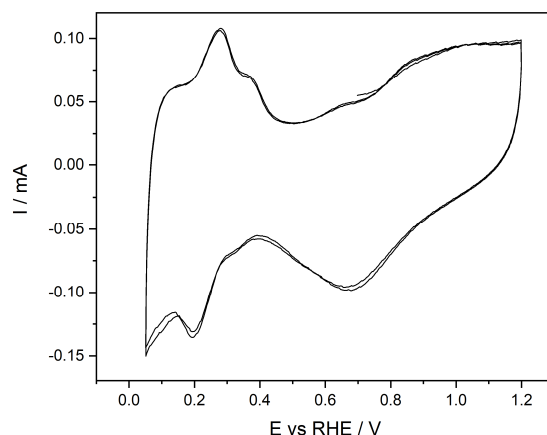


Figura III. 19. Voltamperometría cíclica para la obtención de un “blanco” después de la activación del catalizador. Medida realizada en NaOH 0,1M con una velocidad de barrido de 0,02 V/s.

III. 5. 4. 2. Voltamperometría cíclica para la OER en RDE y RRDE.

La reacción de evolución de oxígeno, como se vio en el capítulo I, es una reacción que se produce a potenciales superiores al potencial de equilibrio de la reacción (+1.23 V frente a RHE). Por ello, para el estudio de la actividad de los catalizadores se llevaron a cabo voltamperometrías cíclicas en una ventana de potencial entre +1.0 y +1.8 - 1.9 V, con una velocidad de barrido de 0,01 V/s y con una rotación de 1600 RPM para propiciar la salida del O₂ formado en el catalizador, en una disolución de NaOH 0,1 M saturada en nitrógeno. La curva de polarización obtenida es similar a la que se puede ver en la parte inferior de la **Figura III. 20** para un catalizador comercial de IrO₂. Para el seguimiento de la reacción se emplea un RRDE, en el que el anillo de Pt se sitúa a un potencial constante de +0,4 V. El fundamento del sistema se basa en la capacidad del Pt para reducir el O₂ al potencial seleccionado, de manera que cuando se produzca la evolución de O₂ en la matriz del catalizador situado en el disco de carbón vítreo, este se desplazará por la rotación del electrodo hacia el anillo de platino, produciéndose su reducción. Esta reducción va a originar una onda de reducción que podemos comparar con la onda de oxidación que se produce en el disco, pudiendo determinar datos como el potencial de inicio de reacción tal y como se observa en la parte superior de la **Figura III. 20**.

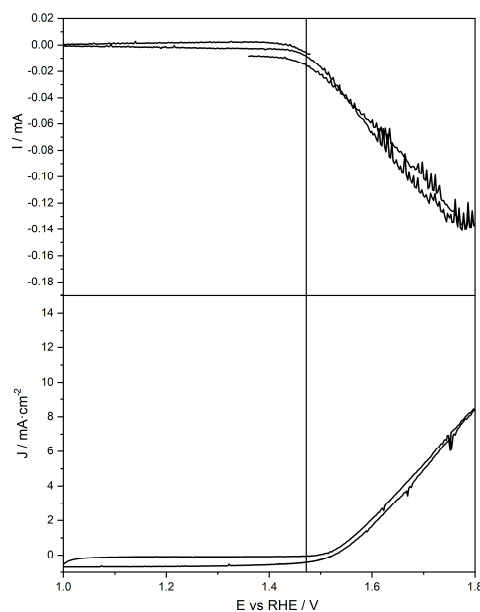


Figura III. 20. Curvas de polarización modelo para la OER (gráfica inferior) y su correspondiente curva catódica debida a la formación de O_2 en el electrodo (gráfica superior).

III. 5. 4. 3. Voltamperometría lineal para la ORR en RDE y RRDE.

La voltamperometría lineal es una técnica que consiste en la realización de un barrido en un único sentido, anódico o catódico. En este caso, al contrario que pasaba con la OER, la reacción de reducción de oxígeno se produce a potenciales por debajo +1,23 V frente a RHE. Por ello, para determinar la actividad de los catalizadores frente a la ORR se empleó la técnica de voltamperometría lineal en sentido catódico, barriendo en una ventana de potencial entre +1,0 y +0,05 V a una velocidad de 0,005 V/s, usando como electrolito soporte NaOH 0,1 M. La figura 21 muestra un ejemplo para un catalizador comercial de Pt/C, realizadas saturando la disolución con O_2 , utilizando un RDE como electrodo de trabajo.

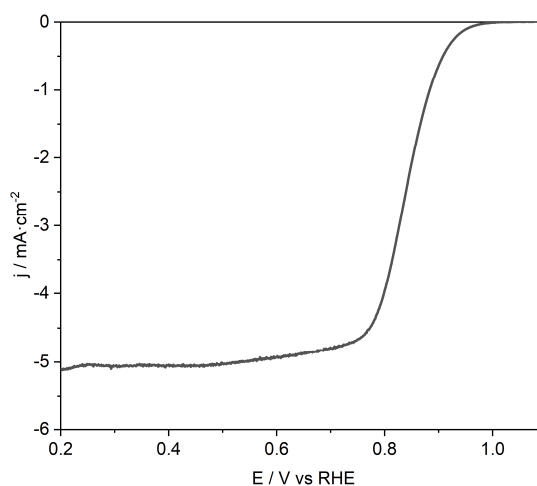


Figura III. 21. Voltamperometría lineal realizada con un catalizador de Pt/C depositado en un RDE de disco de carbón vitreo. Medida realizada en NaOH 0,1 M con una velocidad de barrido de 0,005 V/s y con una velocidad de rotación de 1600 RPM.

A partir de la curva de polarización obtenida se pueden determinar el potencial al que se produce el inicio de la reacción electroquímica, denominado E_{ini} , el cual se determina a un valor de densidad de corriente (j) igual a $-0,1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, tal y como se reporta en otros trabajos [144, 145]. Así mismo, otro parámetro importante a la hora de evaluar la actividad de los materiales, y que también se determina a partir de la curva de polarización mostrada en la figura anterior, es el potencial de onda media ($E_{1/2}$). Dicho potencial hace referencia al potencial en el que la corriente de la curva de polarización es igual a la mitad de la corriente de límite (j_{lim}) [144].

III. 5. 4. 4. Electrodo de difusión de gases.

Durante la realización de una estancia temporal en el Istituto di Tecnologie Avanzate per l'Energia "Nicola Giordano" del CNR en Messina, se llevó a cabo el estudio de la actividad utilizando un electrodo de difusión de gases. La técnica consistía en la realización de voltamperometrías lineales o curvas de polarización, alimentando el electrodo con O_2 para la ORR y con N_2 para la OER. Como electrolito soporte se empleó una disolución de KOH 6 M y como electrodo de referencia un electrodo de Hg/HgO (MSE). Para la ORR se realizaron barridos catódicos entre +0,05 y -0,40 V con una velocidad de 0,005 V/s, como se representa en la **Figura III. 22 – A**. Para la OER, se realizaron curvas de polarización en sentido anódico entre +0,05 y 0,80 V con una velocidad de barrido de 0,01 V/s (**Figura III. 22 – B**).

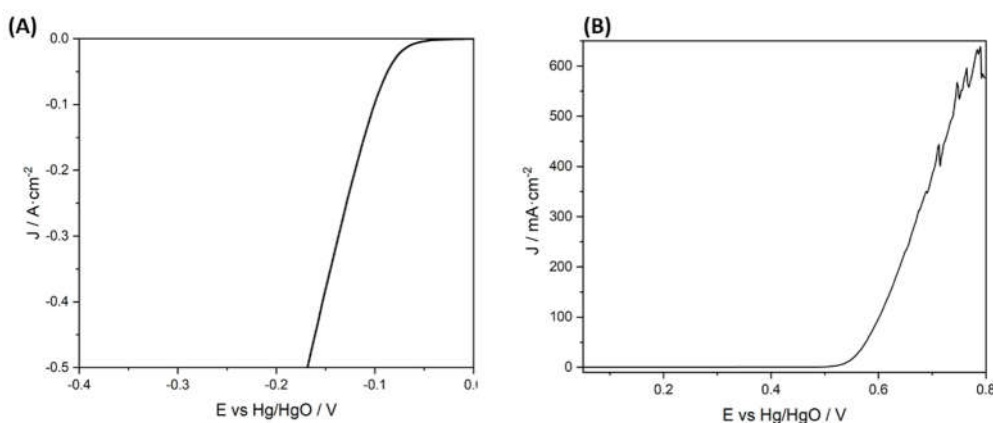


Figura III. 22. Curvas de polarización para la (A) ORR con un catalizador de Pt/C, y (B) la OER con un catalizador de IrO_2 comercial en una disolución de KOH 6M, usando un electrodo de difusión de gases.

III. 5. 4. 5. Cronoamperometría y cronopotenciometría.

La cronoamperometría es una técnica electroquímica que consiste en registrar la evolución de la corriente que pasa por el sistema a potencial fijo, durante una cantidad de tiempo determinada (**Figura III. 23 – (A)**). Esta técnica se emplea habitualmente para evaluar la resistencia del catalizador a factores como la corrosión, la desactivación del catalizador, o la influencia de moléculas inhibidoras de la reacción con el tiempo.

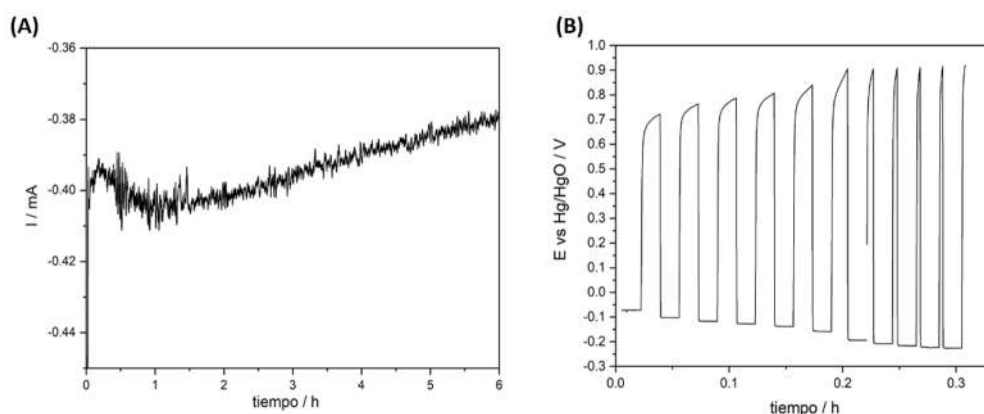


Figura III. 23. (A) Cronoamperometría realizada con un catalizador de Pt/C en NaOH 0,1M saturada con O_2 a un potencial constante de +0,6 V vs RHE. (B) Cronopotenciometría realizada con un catalizador de Pt/C realizando cargas a -0,04 A y descargas a +0,04 A, con el fin de evaluar la estabilidad de los catalizadores a la degradación en condiciones de trabajo bifuncional.

Por el contrario, la cronopotenciometría es una técnica en la que se mantiene constante la corriente que pasa por el sistema y se registra la variación de potencial con el tiempo (**Figura**

III. 23 – (B)). Esta técnica es útil para determinar la variación de la actividad catalítica con el tiempo.

III. 5. 4. 6. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

La técnica EIS nos permite, mediante el uso de un analizador de respuesta en frecuencia (FRA), la determinación de la resistencia óhmica (R_u) y la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) de nuestro sistema electroquímico. Durante la presente tesis doctoral, esta técnica ha sido empleada principalmente para la determinación de la resistencia óhmica de sistema. Para ello se han realizado medidas a potencial de circuito abierto (OCP), variando la frecuencia entre 10000 y 0,1 Hz, registrando la componente real (Z') e imaginaria (Z'') de la impedancia, obteniendo así el denominado diagrama de Nyquist (figura 24).

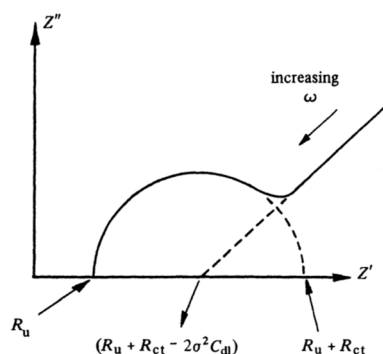


Figura III. 24. Ejemplo diagrama de Nyquist [143].

III. 5. 5. Estudio del comportamiento cinético.

III. 5. 5. 1. Cálculo del número de electrones. Ecuación de Levich.

El uso de un RDE permite tener un transporte de masa controlado y reproducible hacia la superficie electródica. El método consiste en inducir una rotación en el electrodo de trabajo, de manera que se induce un movimiento convectivo de manera forzosa del electrolito. Esta metodología va a hacer que la interfase electrolito-electrodo, sea más pequeña que en condiciones estacionarias. En estas condiciones el proceso electroquímico estará controlado por dos componentes, una el transporte de masa hacia el electrodo, el cual dará lugar a una corriente denominada I_d , y otra, la cinética de transferencia de carga, que dará lugar a una corriente cinética I_k . Ambas pueden normalizarse por el área electródica, en cuyo caso hablaremos de densidades de corriente j_d y j_k , respectivamente. En la **Figura III. 25** se puede

observar cómo contribuye cada una de estas componentes a la curva de polarización obtenida para el ejemplo de la ORR [143]:

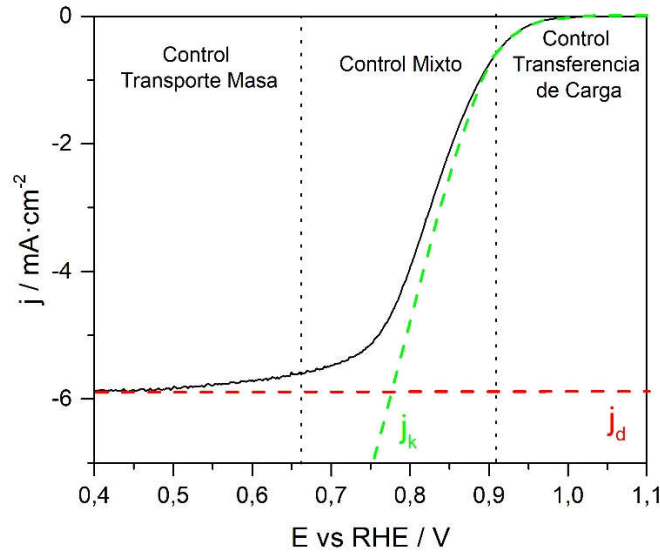


Figura III. 25. Esquema de las zonas de control de la corriente en una curva de polarización para ORR.

La suma de estas componentes da lugar a la intensidad de corriente total que pasa por el sistema:

$$I = I_d + I_k \quad (\text{ec. III. 7})$$

La ecuación 7 es la denominada ecuación de Koutecky-Levich (K-L), cuyas componentes se pueden desarrollar como:

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{0,62nFD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C^*} + \frac{1}{nFkC^*} \quad (\text{ec. III. 8})$$

donde F es la constante de Faraday, n el número de electrones intercambiados en la reacción, D, el coeficiente de difusión de la especie electroactiva en el electrolito soporte, ν la viscosidad del electrolito soporte y C la concentración de la especie electroactiva en el electrolito soporte.

Mediante la representación de $1/I$ frente a $1/\omega^{1/2}$ la ecuación de K – L se asemeja a la ecuación de una recta donde $1/I_k$ es la ordenada en el origen. Realizando la representación de la recta a distintas velocidades de barrido, se puede obtener a partir de la ordenada en el origen, si la reacción está únicamente controlada por la transferencia de masa (ordenada = 0), o si por el contrario la cinética de la reacción es lenta (ordenada $\neq 0$). De esta manera, se

puede comparar la cinética de reacción de varios catalizadores en función del valor de I_k , siendo esta mayor cuanto mayor sea este valor.

Cuando la reacción está únicamente controlada por la transferencia de materia, la componente I_k se puede eliminar de la reacción, dando lugar a la ecuación de Levich (ecuación 9):

$$I = 0,62nFD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C^* \quad (\text{ec. III. 9})$$

mediante la cual se puede calcular el número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica[143, 146, 147].

Así mismo, como se vio en el capítulo I, uno de los intermedios de reacción de la ORR es la formación de H_2O_2 cuando la reacción transcurre por el mecanismo de $2 e^-$ en lugar de $4 e^-$. Mediante la incorporación de un anillo de Pt a un RDE, se puede monitorizar la formación de H_2O_2 fijando el potencial del anillo de Pt en +1,2 V, potencial en el que el H_2O_2 es oxidado a O_2 nuevamente. Esta técnica se denomina RRDE, y permite registrar una onda anódica de oxidación de H_2O_2 , cuya corriente puede ser empleada para la determinación del porcentaje de H_2O_2 que se está formando durante el proceso de reducción de oxígeno en el disco, a partir de la ecuación 10:

$$\% H_2O_2 = \frac{2 I_a}{I_d N + I_a} \cdot 100 \quad (\text{ec. III. 10})$$

donde I_d es la corriente dada por el disco, I_a es la corriente dada por el anillo y N es la eficiencia colectora del anillo que se puede determinar experimentalmente midiendo un par reversible.

El porcentaje de H_2O_2 producido en la reacción va a ser importante, ya que va a estar directamente relacionado el rendimiento del catalizador hacia la reacción de reducción de oxígeno. A partir de este porcentaje se puede calcular el número de electrones intercambiados en la reacción a partir de la ecuación 11:

$$n = 4 - \frac{\% H_2O_2}{50} \quad (\text{ec. III. 11})$$

III. 5. 5. 2. Cinética de transferencia electrónica. Ecuación de Butler-Volmer.
Aproximación de Tafel.

A parte de conocer el número de electrones que se está intercambiando en nuestro proceso electroquímico, es importante conocer con que velocidad que estos se transfieren, es decir, es necesario calcular la cinética de nuestra reacción.

La intensidad de corriente medida por nuestro sistema electroquímico va a ser debida a la suma de las intensidades de corriente de todos los procesos anódicos y catódicos que se estén produciendo. En el equilibrio (E^0), esta suma debería dar una corriente igual a cero:

$$I = I_a + I_c = 0 \quad (\text{ec. III. 12})$$

O lo que es lo mismo, las corrientes anódicas y catódicas parciales, son iguales y de igual magnitud a la corriente de intercambio del sistema:

$$I_a = I_c = I_0 \quad (\text{ec. III. 13})$$

Esta corriente, normalizada por el área electroactiva de nuestro electrodo es lo que se denomina densidad de corriente (j). Cuando aplicamos un potencial distinto del potencial de equilibrio, la densidad de corriente registrada por el sistema, va a depender directamente del sobrepotencial (η) aplicado:

$$\eta = E - E^0 \quad (\text{ec. III. 14})$$

donde E es el potencial aplicado y E^0 el potencial de equilibrio de la reacción. En esta circunstancia, las corrientes anódicas y catódicas parciales dejan de tener el mismo valor, y para su determinación es preciso recurrir a la ecuación de Butler-Volmer [143, 147]:

$$j = j_a + j_c = j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) F \eta}{RT}\right) \right] \quad (\text{ec. III. 15})$$

donde j_a es la densidad de corriente anódica, j_c la catódica, j_0 la densidad de corriente de intercambio, α el coeficiente de transferencia de carga (cuyo valor se encuentra entre 0 y 1), F la constante de Faraday, R la constante universal de los gases, T la temperatura y η el sobrepotencial aplicado.

La ecuación 15 es aplicable a sistemas sencillos en los que la transferencia de carga es la etapa limitante del sistema. De esta ecuación podemos simplificar el cálculo mediante el sobrepotencial aplicado. Cuando aplicamos sobrepotenciales, tanto catódicos como

anódicos altos, una de las dos densidades de corrientes parciales tiende a cero. Por ejemplo, si aplicamos un sobrepotencial anódico, la densidad de corriente catódica será muy pequeña en comparación con la anódica, pudiéndose aproximar a cero obteniendo la siguiente expresión:

$$j = j_a = j_0 \exp\left(\frac{\alpha F \eta}{RT}\right) = j_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) \quad (\text{ec. III. 16})$$

donde β_a es el coeficiente de Tafel para la reacción anódica.

Por el contrario, si aplicamos un sobrepotencial catódico, la reacción podrá simplificarse de la siguiente manera;

$$j = j_c = j_0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)F\eta}{RT}\right) = j_0 \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (\text{ec. III. 17})$$

donde β_c es el coeficiente de Tafel para la reacción catódica.

Estas dos expresiones es lo que se conocen como aproximaciones de Tafel [143, 147]. Con ellas se establece una relación lineal entre el sobrepotencial y el logaritmo de la densidad de corriente permitiendo, entre otras cosas, el cálculo de la densidad de corriente de intercambio del sistema o el coeficiente de transferencia de carga, parámetros que se encuentran altamente relacionados con la actividad catalítica del electrodo.

III. 5. 6. Estudio de estabilidad.

La actividad de los catalizadores fue estudiada por diferentes metodologías en función de los requerimientos del sistema electroquímico empleado para ello. Durante la presente tesis doctoral se han empleado principalmente tres técnicas para la evaluación de la degradación de los materiales. Por un lado, se han realizado voltamperometrías cíclicas y cronoamperometrías para la determinación de la estabilidad de los catalizadores para la ORR, y por otro, se han realizado cronopotenciometrías para evaluar la degradación de los materiales frente a la OER.

El estudio de la degradación por voltamperometría cíclica se realizó mediante la realización de 6500 ciclos entre +0,4 y +0,9 V con una velocidad de barrido de 0,2 V/s. Para determinar la degradación se realizó la caracterización de la actividad por voltamperometría lineal antes y después de los 6500 ciclos.

La determinación de la estabilidad por cronoamperometría se realizó fijando el potencial de la celda a +0,6 V, y a continuación se registró la evolución de la corriente durante 20.000 segundos (figura 23-A).

La cronopotenciometría se ha empleado para determinar la resistencia a la degradación durante la OER. Para ello, se ha fijado una corriente baja fija, dependiente en la que se haya determinado que se produce la OER y se registra la evolución del potencial con el tiempo (**Figura III. 23 – (B)**). Dicha técnica se empleó también para la realización del estudio de estabilidad mediante el uso de electrodos de difusión de gases. Para ello, se evaluó la degradación del catalizador mediante la aplicación de ciclos de descarga a -40 mA durante 60 s, intercalados con ciclos de carga a 40 mA durante el mismo tiempo en una disolución de KOH 6M saturada en O₂. Así mismo, se ha fijado un potencial máximo de oxidación para proteger el electrodo de la corrosión a 0,9 V vs Hg/HgO. Dada la alta densidad de corriente aplicada al sistema, se ha llevado a cabo el estudio durante 6000 s

III. 5. 7. Ensayos en monocelda.

Después de realizar la caracterización electroquímica de los catalizadores en un sistema convencional de tres electrodos, los mejores catalizadores fueron montados en una monocelda para el estudio del comportamiento de los materiales en un sistema prototípico de pila de combustible. Para realizar estos ensayos se prepararon ensamblajes membrana-electrodos (MEAs) por ensamblaje directo en la monocelda a temperatura ambiente.

En primer lugar, se realizó la optimización de las condiciones de trabajo de la monocelda usando un catalizador comercial de Pt (40%)/C de la empresa Johnson Matthey tanto en el ánodo como en el cátodo. Para ello, se llevó a cabo la preparación de electrodos mediante la deposición de una tinta catalítica con una cantidad suficiente de catalizador de Pt/C (40%) para obtener la carga catalítica deseada, junto con una cantidad apropiada de Fumión® (5% en peso) sobre un papel de carbono (GDL 39BL, Sigracet). Para este estudio se utilizaron tres membranas de distinto grosor denominadas FAA-3-50, FAA-3-30 y FAA-3-20 de 50, 30 y 20 µm de espesor respectivamente, de la empresa FUMAPEM®.

Para el montaje del MEA y su caracterización se emplea un sistema sencillo de monocelda (figura 25-A) conectado a una carga electrónica KEYSIGHT N3301A (figura 25-B), y puntalmente a un potencióstato PGSTAT302.

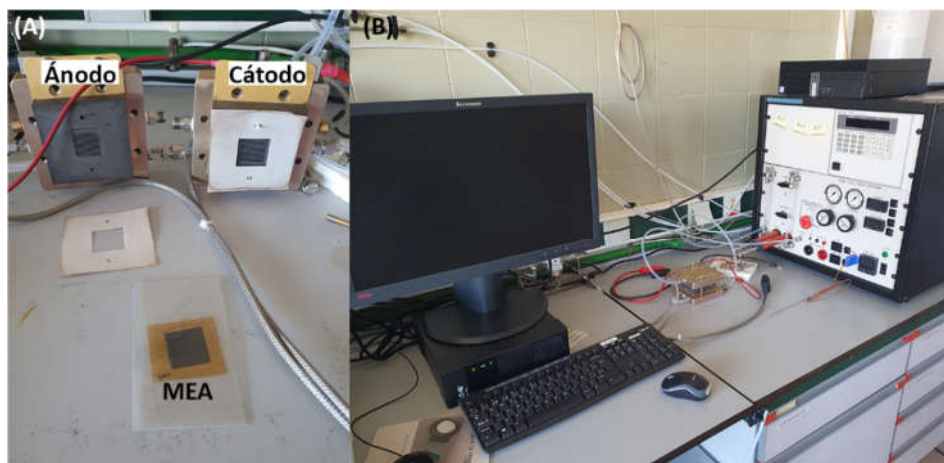


Figura III. 26. Estación electroquímica empleada para los ensayos en monocelda electroquímica.

Para la optimización de las condiciones de trabajo en modo pila, se ha usado H_2 en el ánodo como vector energético, y se han tomado como referencia los protocolos establecidos por la UE para la realización de test en pilas de combustible de membrana polimérica, cuyos datos han sido adaptados a las propiedades de nuestro sistema [148]. Las condiciones de trabajo empleadas se describen en la **Tabla III. 1**:

Tabla III. 1. Resumen de las principales variables estudiadas en este apartado, junto con los resultados de OCP y Densidad de Potencia Máxima obtenidos.

Temperatura de celda	50 °C
Flujo ánodo	20 mL·min ⁻¹
Flujo cátodo	50 mL·min ⁻¹
Temperatura precalentador ánodo	55 °C
Temperatura precalentador cátodo	55 °C
Temperatura humidificador ánodo	50 °C
Temperatura humidificador cátodo	50 °C
Sobrepresión ánodo	150 kPa
Sobrepresión cátodo	150 kPa

Para la realización de las medidas en modo FC, se llevaron a cabo curvas de polarización aplicando intervalos de corriente de -2 mA durante 10 s, registrando el valor del potencial originado durante los primeros 20 mA y, a continuación, registrando el valor de potencial a intervalos de -10 mA hasta alcanzar un valor máximo de 0,05 V. Por otra parte, para la realización de las medidas de bifuncionalidad en un prototipo de URFC, se ha trabajado las condiciones de sobrepresión de la celda, disminuyendo su valor hasta presión atmosférica,

para permitir la introducción de H_2O en el sistema para la realización de las medidas en modo electrolizador. En dichas medidas, las curvas de polarización se han realizado aplicando intervalos de +2 mA durante 10s, registrando el valor del potencial originado durante los primeros 20 mA y, a continuación, se ha continuado registrando el valor de potencial a intervalos de +10 mA hasta alcanzar un valor máximo de potencial de 2,2 V.

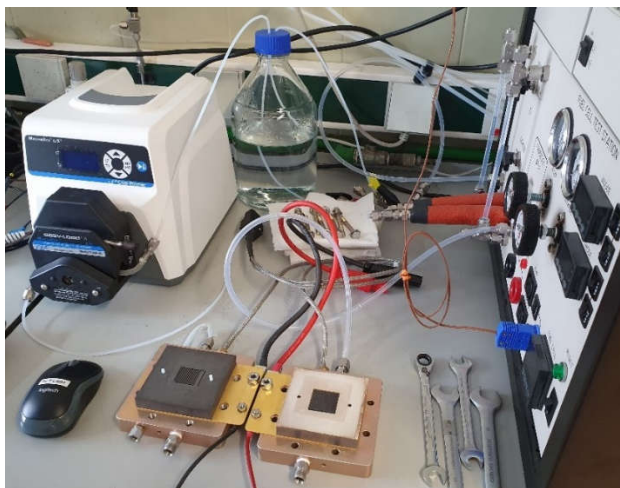


Figura III. 27. Prototipo de pila de combustible regenerativa montado en el Instituto de Carboquímica – CSIC.

Capítulo IV: El método sol-gel para la síntesis de composites monometálicos de grafeno dopado con nitrógeno y nano-partículas de Ti o Co.

En el presente capítulo se ha estudiado el diseño de la ruta de síntesis siguiendo el método sol-gel descrito en el capítulo anterior (III. 3), para la síntesis de catalizadores monometálicos basados en grafeno dopado con nitrógeno y nano-partículas de Ti o Co. Se ha llevado a cabo el estudio de la estructura, composición y naturaleza de los composites. Así mismo, se han estudiado las propiedades electrocatalíticas de los materiales preparados frente a las reacciones de reducción y de evolución de oxígeno en medio alcalino, para lo cual se ha empleado el sistema electroquímico de tres electrodos descrito en la parte experimental (III. 6).

IV. 1. Preparación de catalizadores dopados con nitrógeno y nano-partículas de Ti.

En este caso se ha llevado a cabo la síntesis de composites siguiendo el esquema descrito en el capítulo III (**Figura III. 7**), utilizando una temperatura de pirólisis de 800°C y diferentes tiempos de tratamiento a esa temperatura (1h, 2h y 3h). Adicionalmente, se han preparado dos materiales de referencia a la misma temperatura y 1h de tratamiento, uno de grafeno dopado con nitrógeno (con urea) sin Ti, y otro de grafeno sin dopar con nitrógeno (sin urea) modificado con Ti, con el fin de entender mejor la influencia de cada uno de los elementos en la actividad final. En base a las condiciones de síntesis empleadas, los composites obtenidos se han etiquetado como Ti/NrGO-800-1h, Ti/NrGO-800-2h, Ti/NrGO-800-3h, NrGO-800-1h y Ti/rGO-800-1h, respectivamente.

IV. 1. 1. Caracterización fisicoquímica.

La composición química del catalizador obtenido ha sido determinada mediante análisis elemental e ICP-OES. En la **Tabla IV. 1** se puede ver la composición en peso para cada uno de los elementos encontrados en la muestra.

Tabla IV. 1. *Composición química en peso de los composites.*

Composite	C (%)	N (%)	Ti (%)
Ti/NrGO-800-1h	56	11	19
Ti/NrGO-800-2h	54	7	22
Ti/NrGO-800-3h	33	2	29
Ti/rGO-800-1h	51	-	25
NrGO-800-1h	86	12	-

Los resultados obtenidos por ICP-OES han demostrado la correcta incorporación de titanio sobre el grafeno, siendo mayor el contenido en titanio cuanto mayor es el tiempo de pirólisis.

Así mismo, se ha confirmado la presencia de nitrógeno en los materiales preparados, lo que parece indicar que se ha producido el dopado de los catalizadores correctamente. Dicho contenido en nitrógeno se ve altamente influenciado por el tiempo de pirólisis, siendo el contenido de este menor a medida que aumenta el tiempo de tratamiento, algo que también se puede confirmar comparando el contenido en nitrógeno entre los materiales Ti/NrGO-800-1h y NrGO-800-1h, los cuales presentan un contenido en nitrógeno muy parecido. Esto sugiere que el dopado de nitrógeno en el carbón no se ve afectado por la presencia del titanio durante la formación del composite, pero sí le repercute en gran medida el tiempo de tratamiento. A mayor tiempo de pirólisis a 800°C el nitrógeno se elimina del composite más fácilmente, probablemente en forma de N_2 .

El estudio de las distintas fases cristalinas encontradas en los composites preparados fue realizado mediante XRD. Los difractogramas resultantes pueden observarse en **la Figura IV. 1**.

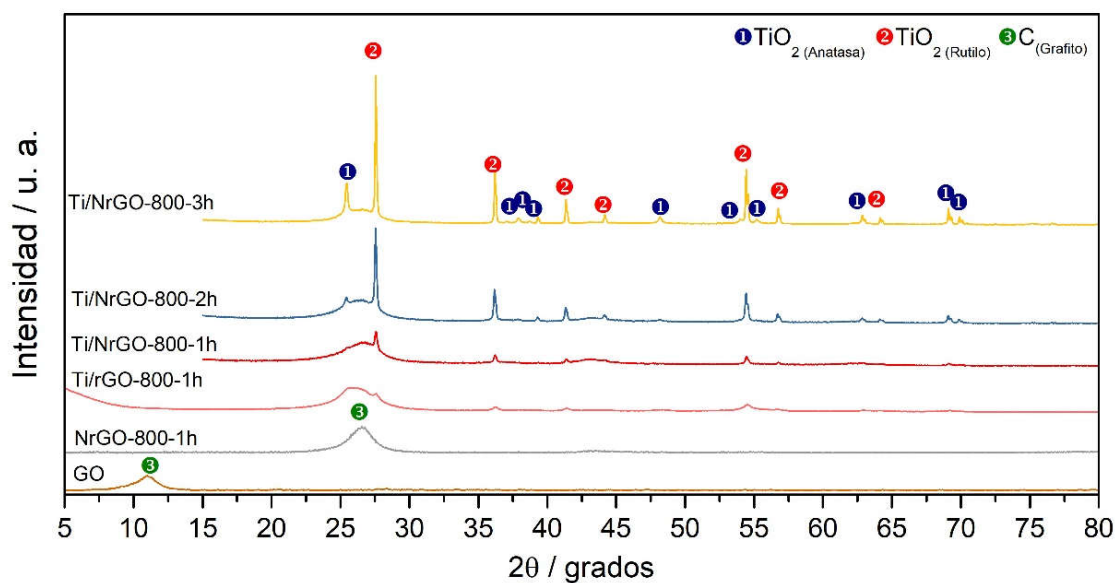


Figura IV. 1. Difractograma de rayos-X de los composites incluyendo el óxido de grafeno (GO).

El difractograma de todos los materiales ha sido normalizado en base a la señal del pico de difracción del plano cristalográfico del grafito (002), que se encuentra en torno a 26,5° con el fin de obtener una relación de intensidades similar entre todos los materiales. En la figura se ha incluido el difractograma del óxido de grafeno (GO) de partida, el cual presenta un pico a 10,8° correspondiente al plano (002) del óxido grafito. La diferencia en el valor de 2θ entre el plano (002) del GO y el que aparece en los materiales preparados es debido a diferencias en la distancia interplanar entre las capas de grafito. En el primer caso, la presencia de grupos oxigenados intercalados entre las capas gráficas produce un aumento de la distancia entre

las mismas, dando lugar a la aparición del pico de difracción a valores de 2θ más bajos. Sin embargo, en los materiales preparados, el tratamiento a alta temperatura propicia una eliminación de los grupos oxigenados, disminuyéndose el espacio interplanar entre las capas de grafeno, y por consiguiente se produce un desplazamiento del pico de difracción a valores de 2θ mayores ($\sim 26,5^\circ$) [134]. Este fenómeno es un indicativo de que se ha llevado a cabo correctamente la reducción del GO, tal como se puede comprobar comparando los difractogramas del GO con el material NrGO-800-1h y con los demás catalizadores de titanio.

En color azul se ha representado el patrón TiO_2 anatasa JCPDS No. 21-1272, en el cual se pueden observar picos de difracción a $25,3^\circ$, $37,0^\circ$, $37,8^\circ$, $38,5^\circ$, $48,0^\circ$, $54,0^\circ$, $55,0^\circ$, $62,7^\circ$, $68,9^\circ$, $70,3^\circ$, $75,1^\circ$ correspondientes a la presencia de los planos cristalinos (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) y (211) de la fase cristalina TiO_2 anatasa [116, 149, 150]. Centrándonos en dicha fase, se puede observar cómo van apareciendo los dominios cristalinos a medida que aumenta el tiempo de tratamiento a 800°C . En el caso de los materiales tratados durante una hora, Ti/NrGO-800-1h y Ti/rGO-800-1h, los dominios de esta fase son prácticamente inapreciables, sin embargo, a medida que aumenta el tiempo de pirólisis, los dominios comienzan a hacerse más intensos. Por otro lado, en color rojo, se ha representado el patrón de TiO_2 rutilo JCPDS No. 89-4202 que coincide con los picos de difracción a $27,5^\circ$, 36° , $41,3^\circ$, $44,1^\circ$, $54,3^\circ$, $56,5^\circ$ y 64° correspondientes a los planos cristalográficos (110), (001), (111), (120), (121), (220) y (002) de la estructura rutilo del TiO_2 rutilo [135, 151-153]. Similar a lo que ocurría con el TiO_2 anatasa, los dominios cristalinos de TiO_2 rutilo aumentan con el tiempo de tratamiento, siendo más evidentes en el Ti/NrGO-800-3h. A partir de las intensidades de los planos (211) y (001), para el TiO_2 anatasa y rutilo respectivamente, se ha calculado la distancia interplanar (d_{211} y d_{001}) para cada una de estas fases aplicando la Ley de Bragg (**ec. III. 1**), así como el tamaño promedio de los dominios cristalinos (L_c) aplicando la ecuación de Debye-Sherrer (**ec. III. 2**). Los resultados se muestran en la **Tabla IV. 2**, donde se puede observar cómo a medida que aumenta el tiempo de pirólisis, el tamaño de los dominios cristalinos de anatasa y rutilo es mayor en todos los casos. Como ya se ha indicado, destaca la ausencia de dominios cristalinos debidos a la fase anatasa en los materiales tratados durante 1 hora, mientras que en el catalizador pirolizado durante 3 horas, la fase anatasa muestra un tamaño de unos 30 nm. En cuanto a la fase rutilo, se puede observar como en todos los casos presenta un tamaño mayor que en el caso de la

estructura anatasa, indicando que la estructura de rutilo se encuentra favorecida en las condiciones de síntesis.

Tabla IV. 2. *Tamaño promedio de los dominios cristalinos para cada una de las fases encontradas y número de capas de grafeno calculado para los composites preparados.*

<i>Composite</i>	TiO₂ (rutilo) (nm)	TiO₂ (anatasa) (nm)	Grafito (nm)	Capas Grafeno	W_A:W_R
Ti/NrGO-800-1h	39,5	-	2,6	9	8:92
Ti/NrGO-800-2h	44,1	17,8	2,9	10	12:88
Ti/NrGO-800-3h	50,8	31,5	5,8	18	13:87
Ti/rGO-800-1h	20,1	4,8	2,9	10	33:67
NrGO-800-1h	-	-	4,0	13	-

A partir de la relación de intensidades entre los planos (211) y (001), de las formas anatasa y rutilo del TiO₂, respectivamente, se puede calcular la fracción molar de cada una de las fases utilizando la ecuación de Spurr y Myers (**ec. IV. 1** y **IV. 2**) [154]:

$$W_R = 1/[1 + 0.8(I_A/I_R)] \quad (\text{ec. IV. 1})$$

$$W_A = 1 - W_R \quad (\text{ec. IV. 2})$$

donde W_R y W_A son las fracciones molares de las fases rutilo y anatasa respectivamente; I_R e I_A son las intensidades de pico de los planos anatasa (211) y rutilo (001).

Las fracciones molares anatasa:rutilo (W_A:W_R) se muestran en la **Tabla IV. 2**. Se observa como la síntesis en presencia de urea favorece la formación de la fase rutilo, de tal forma que al tratar el *composite* a 800 °C durante una hora la fracción molar obtenida es de 8:92. Sin embargo, a medida que aumenta el tiempo de pirólisis la fracción molar cambia aumentando la presencia de fase anatasa siendo de 12:88 y 13:87 para Ti/NrGO-800-2h y Ti/NrGO-800-3h, respectivamente. Hay que tener en cuenta que la fase TiO₂ rutilo es termodinámicamente más estable que la fase anatasa y que, por tanto, su transformación es irreversible [155], de tal forma que el aumento de fase anatasa tiene que venir por otra vía. Por otro lado, es importante destacar que la formación del composite Ti/rGO-800-1h sin urea disminuye la proporción de la fase rutilo, siendo la fracción molar de 33:67. Estos datos parecen indicar que la fase rutilo está favorecida en el método de síntesis empleado, y que el dopado con nitrógeno ejerce un papel importante en las transformaciones que tienen lugar durante la preparación del *composite* [156].

El cálculo de la distancia interplanar del plano (002) del grafito (d_{002}), junto con el tamaño promedio de los dominios cristalinos, permite obtener el número de capas de grafeno que presenta un cristal de grafeno promedio. Como se puede observar en la **Tabla IV. 2**, con el aumento del tiempo de carbonización se produce un aumento del tamaño de los dominios cristalinos debidos al plano (002), lo que se traduce en un aumento del número de capas gráficas apiladas entre sí. Esto sugiere que, a medida que aumenta el tiempo de carbonización, también lo hace el grado de grafitización del soporte carbonoso.

Con el fin de profundizar en el estudio de las propiedades estructurales y morfológicas de los catalizadores preparados, estos fueron caracterizados utilizando la espectroscopía Raman. En la **Figura IV. 2** se puede observar el estudio realizado a desplazamientos Raman de entre 100 y 1000 cm^{-1} , para la determinación de los óxidos de titanio presentes en los materiales Ti/NrGO-800-1h, Ti/NrGO-800-2h y Ti/NrGO-800-3h.

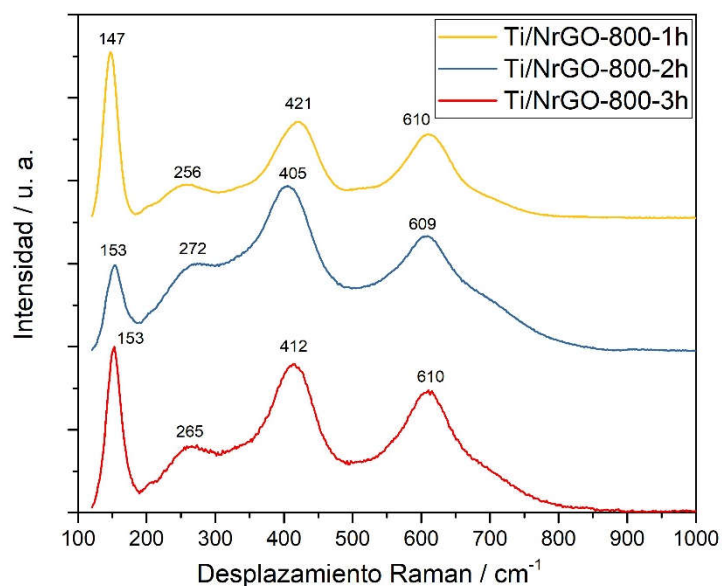


Figura IV. 2. Espectros Raman de los composites dopados con nitrógeno y pirolizados durante 1, 2 y 3 horas.

Se analizaron los espectros en distintos puntos de la muestra para determinar el grado de homogeneidad del catalizador. Los espectros Raman mostrados en la **Figura IV. 2** son los más representativos de cada *composite*, observándose pequeñas diferencias entre los distintos espectros recogidos en cada uno de ellos que se comentarán más adelante. En todos los *composites* se puede observar una banda Raman en torno a 150 cm^{-1} que corresponde con la banda más intensa de fase óxido de titanio anatasa, y tres bandas Raman más anchas a desplazamientos cercanos a 260, 410 y 610 cm^{-1} características de la fase rutilo [150, 156-

158]. En el caso de la fase anatasa, el resto de bandas deberían aparecer a desplazamientos Raman en torno a 195, 395, 510 y 630 cm^{-1} , pero al presentar una intensidad relativa muy inferior a la de la banda a 150 cm^{-1} , estas quedan ocultas por las de la fase rutilo. Por tanto, todos los composites muestran mezclas de las fases anatasa y rutilo en su estructura. La relación de intensidades entre las bandas Raman más intensas de las dos fases, como son la de 150 cm^{-1} de la anatasa y la de 410 cm^{-1} de la rutilo cambian ligeramente en distintos puntos locales analizados a cada uno de los *composites*, por lo que no es posible realizar una estimación cuantitativa de fases predominantes en cada *composite* mediante espectroscopía Raman.

El análisis por espectroscopía Raman proporciona también información acerca del orden estructural de los materiales de carbono. De esta forma se pudo determinar la naturaleza del grafeno dopado con nitrógeno obtenido durante la síntesis de los materiales. Para ello se ha estudiado la zona de frecuencia entre 1000 – 1900 cm^{-1} del espectro Raman. La **Figura IV. 3** muestra el análisis de las bandas D y G del grafeno de Ti/NrGO-8001h, 2h y 3h, junto con el óxido de grafeno. Dicho análisis se ha llevado a cabo aplicando un ajuste Lorentziano de 4 bandas, D, D', D'' y G. [72, 159-161].

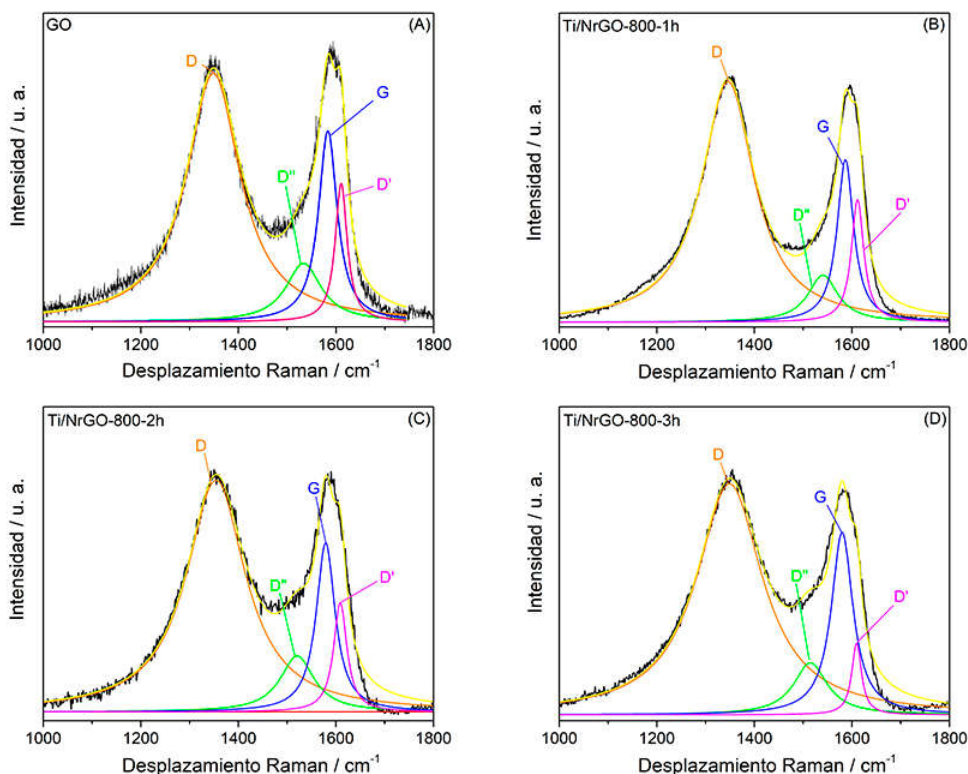


Figura IV. 3. Comparación de las bandas Raman D y G del grafeno entre (A) GO, (B) Ti/NrGO-800-1h, (C) Ti/NrGO-800-2h y (D) Ti/NrGO-800-3h.

Las bandas principales a $1350\text{-}52\text{ cm}^{-1}$ y $1579\text{-}90\text{ cm}^{-1}$ son las bandas D y G, las cuales se corresponden con la presencia de defectos y de estructuras gráficas, respectivamente. Por un lado, la banda D corresponde al modo de “respiración” de un anillo aromático que se activa por la presencia de un defecto en la estructura [161-163]. Por otro, la banda G corresponde al modo de vibración E_{2g} del grafito, debido a tensiones en los enlaces sp² entre los átomos de carbono [164]. Así mismo, junto a la banda G, aparece un pico de menor intensidad a 1609 cm^{-1} denominado D’, el cual es debido a la vibración de una red análoga a la de la banda G, pero que implica a capas gráficas que, en lugar de encontrarse entre otras dos capas de grafeno, se encuentra rodeada por grupos funcionales de intercalación y óxidos de carbono sp² [161, 165, 166]. Tanto la banda D, como la banda D’ están asociadas a la presencia de defectos o desordenes dentro de la estructura gráfica. La banda D” se atribuye a la presencia de defectos intersticiales en la estructura, de naturaleza diferente de los defectos “en plano” que originan la banda D, aunque también puede atribuirse a la presencia de grupos oxigenados. Esta banda D” se origina en formas de carbono sp² que únicamente están unidas a carbono amorfo [161, 167].

En la **Tabla IV. 3** se muestran los desplazamientos obtenidos para cada composite en la deconvolución de los espectros Raman. Atendiendo a la **Figura IV. 3**, se observa una disminución de la intensidad de la banda D’ en comparación con el GO de partida en todos los catalizadores sintetizados, lo que indica una disminución del número de grupos oxigenados de intercalación entre las capas gráficas. Mediante el análisis de la relación de intensidades I_D/I_G se puede obtener información del grado de defectos en la estructura del grafeno [134, 161].

Tabla IV. 3. Desplazamientos Raman (cm⁻¹) de las bandas resultantes de la deconvolución de las bandas D y G.

Composite	G	D	D’	D”	I _D /I _G
GO	1583	1349	1611	1533	1,28
Ti/NrGO-800-1h	1586	1346	1611	1539	1,47
Ti/NrGO-800-2h	1579	1353	1608	1520	1,35
Ti/NrGO-800-3h	1579	1350	1609	1515	1,25

Al someter el grafeno a alta temperatura, lo que se espera es que se produzca una disminución del valor de I_D/I_G debida a la eliminación de grupos oxigenados, aumentando el grado de

grafitización de los materiales. Sin embargo, a pesar de producirse una disminución de la intensidad de la banda D', y con ella, una disminución de la presencia de grupos funcionales oxigenados, el valor de I_D/I_G en los catalizadores preparados es muy similar al del GO de partida, siendo mayor en el catalizador pirolizado durante 1 hora, produciéndose una disminución de este valor a medida que aumenta el tiempo de pirólisis. Este efecto puede ser debido a la incorporación de nitrógeno en la matriz del grafeno, lo cual produce un aumento del número de defectos que son de naturaleza distinta a los defectos producidos por la presencia de grupos oxigenados [129].

La química superficial de estos materiales fue determinada a partir de la técnica XPS. Los resultados correspondientes al análisis de los orbitales N1s y Ti2p se muestran en la **Figura IV. 4** y la **Figura IV. 5**, respectivamente.

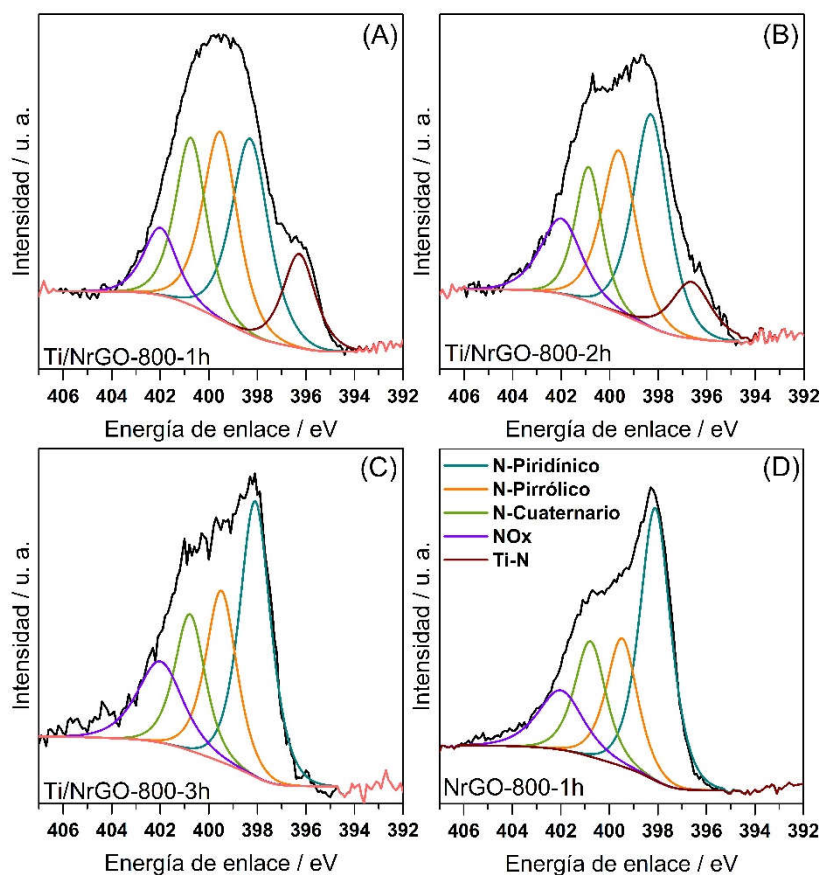


Figura IV. 4. Espectros XPS de alta resolución de los orbitales N1s de los catalizadores (A) Ti/NrGO-800-1h, (B) Ti/NrGO-800-2h, (C) Ti/NrGO-800-3h y (D) NrGO-800-1h.

El análisis de los espectros de alta definición para el orbital N1s muestra 4 componentes próximas a 398, 399, 400 y 402 eV, que se corresponden con la presencia de especies de nitrógeno tipo N-piridínico, N-pirrólico y N-grafítico o Cuaternario, y a la presencia de

óxidos de nitrógeno (NO_x), respectivamente [129, 168, 169]. Además, en los catalizadores preparados con Ti destaca una banda a menores energías de ligadura sobre 396 eV, debido a la interacción del nitrógeno con el Ti [170], cuya intensidad va desapareciendo a medida que aumenta el tiempo de pirólisis de los catalizadores. El porcentaje de cada una de las especies se ha calculado por integración de las áreas de cada pico, mostrándose los resultados en la **Tabla IV. 4**.

Tabla IV. 4. Energías de ligadura y contribución relativa de cada una de las componentes obtenidas por XPS.

Material	BE (eV) N 1s	BE (eV) Ti 2p 3/2
Ti/NrGO-800-1h	396,3 (13%) 398,3 (30%) 399,5 (27%) 400,7 (21%) 402,0 (9%)	457,0 (23%) 458,8 (77%)
Ti/NrGO-800-2h	396,8 (10%) 398,3 (34%) 399,5 (26%) 400,8 (16%) 402,0 (14%)	457,1 (20%) 459,2 (80%)
Ti/NrGO-800-3h	398,2 (42%) 399,6 (21%) 400,8 (20%) 402,1 (15%)	459,2 (100,0%)
Ti/rGO-800-1h	-	458,8 (100%)
NrGO-800-1h	398,2 (45%) 399,6 (21%) 400,8 (19%) 402,1 (14%)	-

El análisis de la distribución de las componentes de nitrógeno en los materiales preparados mediante el dopado con nitrógeno muestra diferencias significativas a medida que se aumenta la temperatura de pirólisis de los catalizadores. Atendiendo a componente N-piridínica (~398 eV), se puede observar que el material NrGO-800-1h es el que presenta una mayor proporción (45%), seguido del composite Ti/NrGO-800-3h (42%) y disminuyendo al 30 – 34 % en los composites tratados a 1 y 2h. En el caso de la componente N-pirrólica (~399 eV), se puede observar un porcentaje muy similar en todos los composites. Algo similar ocurre para el caso de la componente N-grafítica (~400 eV), donde todos los materiales presentan en torno a un 20% de este tipo de enlaces. En cuanto a las especies oxidadas de nitrógeno (NO_x), se observa un aumento de las mismas a medida que aumenta el tiempo de tratamiento térmico de los materiales.

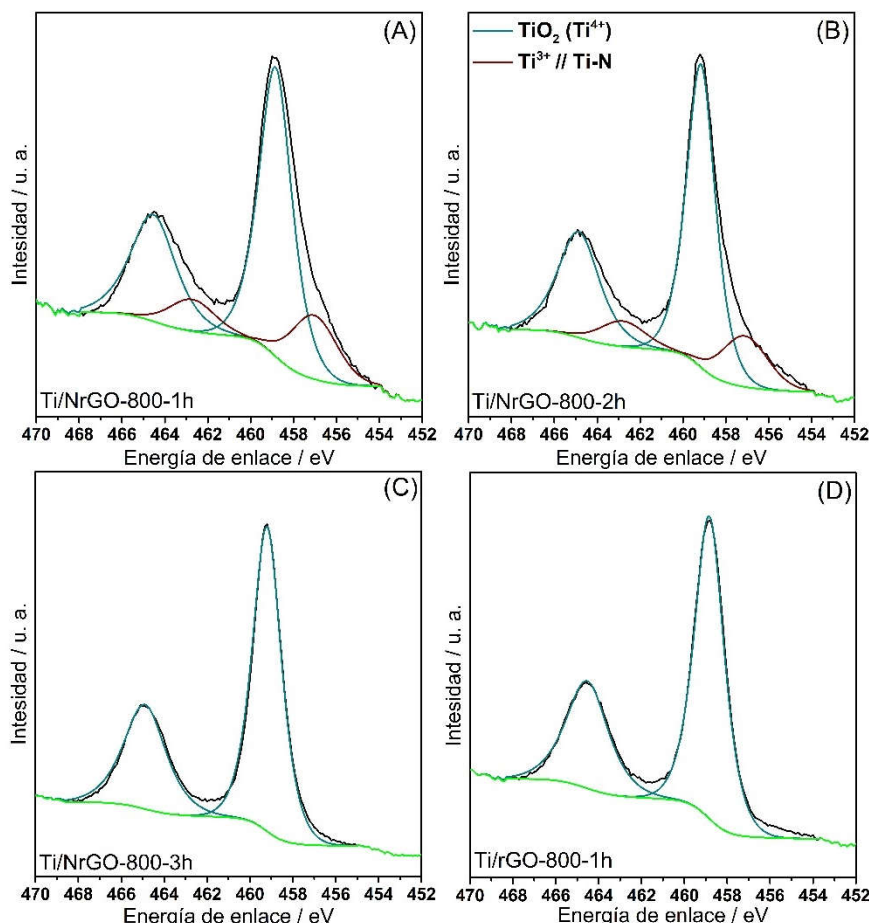


Figura IV. 5. Espectros XPS de alta resolución de las fases Ti-2p de los catalizadores (A) Ti/NrGO-800-1h, (B) Ti/NrGO-800-2h, (C) Ti/NrGO-800-3h; y (D) Ti/rGO-800-1h.

En la **Figura IV. 5** se muestran los espectros de alta resolución del orbital Ti2p de los materiales preparados con Ti. Las gráficas (A), (B) y (C) se corresponden con los catalizadores de Ti preparados mediante dopado del grafeno con nitrógeno a distintos tiempos de pirólisis y la gráfica (D) muestra el espectro de alta resolución del orbital Ti2p del material sin dopar con nitrógeno (Ti/rGO-800-1h). En todos ellos se puede observar un doblete principal a aproximadamente 459,0 y 464,8 eV, correspondientes a los orbitales Ti2p_{3/2} y Ti2p_{1/2}, respectivamente, el cual está asociado a la presencia de óxidos de titanio en su valencia Ti⁴⁺ [62, 171, 172]. Los materiales Ti/NrGO-800-1h y Ti/NrGO-800-2h, muestran además otro doblete a 457,0 y 462,7 eV, el cual atendiendo a lo publicado por Bellamkonda et al. podría ser debido a la presencia de Ti³⁺ [172]. Así mismo, esta banda también ha sido relacionada por otros autores a la interacción entre el Ti y el nitrógeno [117, 170]. Tal y como se puede ver en la **Tabla IV. 4**, al igual que ocurría con los enlaces Ti – N observados en el espectro del orbital N1s, la formación de este tipo de especies tiene mayor

incidencia en el composite preparado a menor tiempo de pirólisis, disminuyendo su presencia a medida que aumenta la duración del tratamiento.

Mediante el análisis el espectro XPS completo de los materiales preparados se ha podido determinar la composición química superficial, y las relaciones atómicas C/N y Ti/N, las cuales se muestran en la **Tabla IV. 5**. En base a estos resultados se ha podido observar que el contenido de N mantiene una tendencia similar a los análisis químicos, siendo menor el porcentaje de nitrógeno superficial a medida que aumenta el tiempo de pirólisis, produciendo a su vez un aumento de las relaciones atómicas C/N y Ti/N.

Tabla IV. 5. Distribución superficial de cada una de las componentes de los composites mediante XPS.

Composite	C (%)	O (%)	N (%)	Ti (%)	C/N (at)	Ti/N (at)
Ti/NrGO-800-1h	62	15	7	16	10,3	0,6
Ti/NrGO-800-2h	71	11	4	14	18,9	0,9
Ti/NrGO-800-3h	63	15	3	19	23,5	1,7
Ti/rGO-800-1h	76	13	-	12	-	-
NrGO-800-1h	88	5	8	-	13,6	-

IV. 1. 2. Estudio de la actividad electrocatalítica en medio alcalino.

Una vez estudiadas las propiedades físico-químicas de los materiales preparados por el método sol-gel, se ha estudiado la actividad electrocatalítica de estos materiales para la ORR y la OER. Dicho estudio ha sido realizado empleando el sistema de tres electrodos descrito en el capítulo III, usando como electrolito soporte una disolución 0,1 M de NaOH.

La técnica más empleada para la determinación de la actividad de un electrocatalizador frente a la ORR es la voltamperometría lineal. Tal y como se detalla en el capítulo III, el potencial de equilibrio de la reacción de reducción de oxígeno se encuentra a 1,23 V vs RHE. Por ello, teniendo en cuenta que el valor del potencial de inicio de la reacción para un catalizador comercial de Pt/C es de 1,0 V, la ventana elegida para la realización de las voltamperometrías lineales es de entre 1,0 y 0,05 V con una velocidad de barrido de 0,005 V/s en un electrolito saturado de O₂ [27, 173]. En la **Figura IV. 6** se ha representado una comparativa entre los distintos voltamperogramas a distintas velocidades de rotación electródica (400, 900, 1200, 1600 y 2500 rpm), obtenidas para cada uno de los materiales preparados.

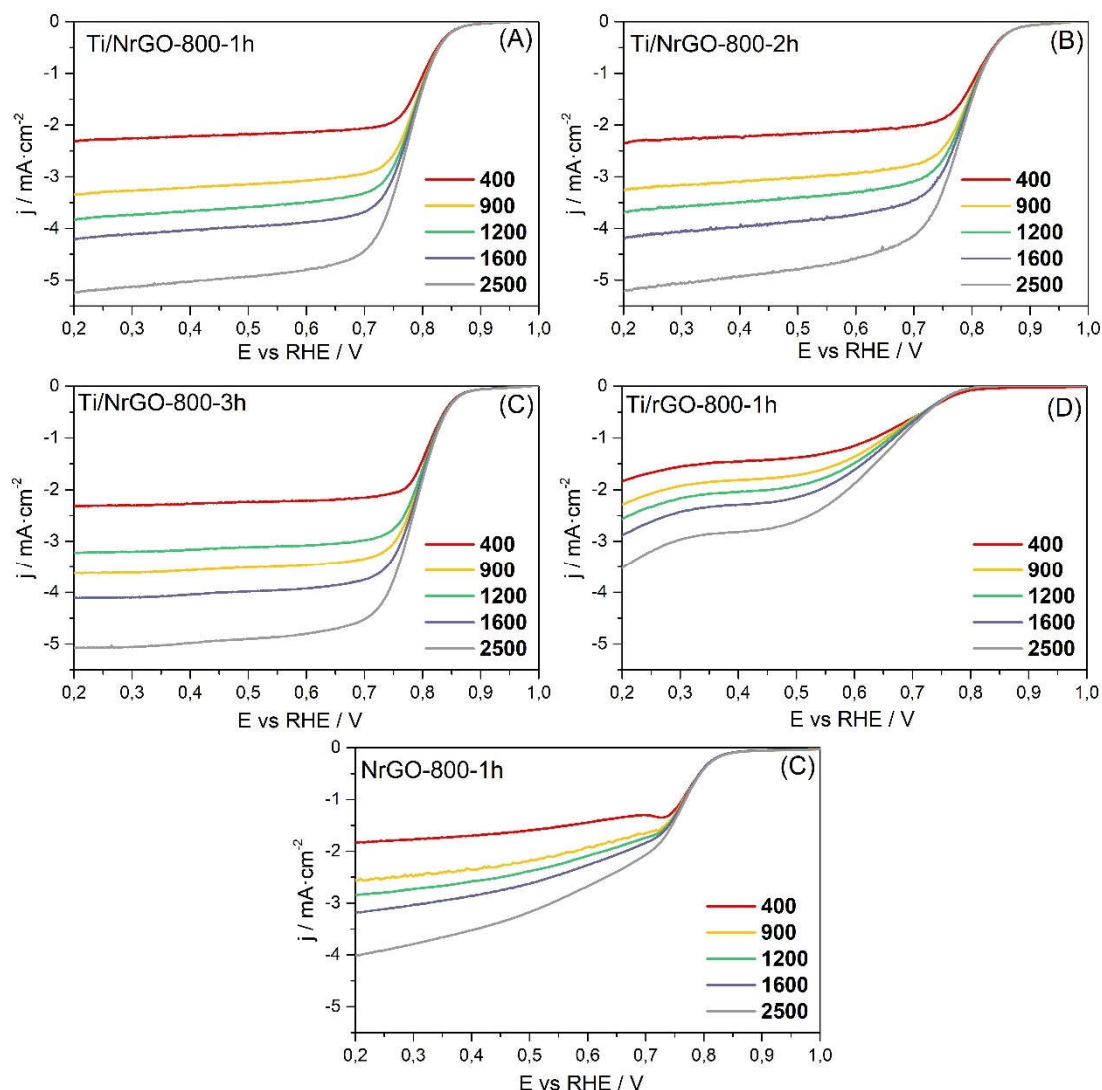


Figura IV. 6. Curvas de polarización a distintas velocidades de rotación, obtenidas mediante voltamperometría lineal a 0,005 V/s en NaOH 0,1 M saturado de O₂.

Dichas curvas han sido tomadas utilizando un electrodo de disco rotatorio (RDE) permitiendo un transporte constante y controlado del O₂ desde el seno de la disolución hacia el electrodo, tal y como se explica en el capítulo III. 6. e. A partir de las curvas de polarización obtenidas a distintas velocidades de rotación se ha llevado a cabo la representación de los diagramas de Koutecky-Levich (**Figura IV. 7**). En este caso, para realizar la presentación de los diagramas, los valores de $1/j$ se han tomado a valores de potencial de entre 0,6 y 0,8 V, que es la ventana de potenciales en la que el proceso está influenciado tanto por la densidad de corriente de difusión (j_d), como por la densidad de corriente cinética (j_k). De esta manera podemos simplificar el cálculo de estas componentes de la densidad de corriente, aproximando la ecuación de K – L (**ec. III. 8**) a la expresión de una recta, tal y como se explica en el capítulo III. 5. 5. 1., obteniéndose las representaciones mostradas en la **Figura**

IV. 7. En ellas, se puede observar cómo los materiales dopados con N poseen una tendencia lineal cuyo valor de pendiente es constante y puede ser empleado para calcular el número de electrones a los distintos valores de potencial [174]. Esto último no se cumple para el catalizador Ti/rGO-800-1h, no pudiéndose aplicar esta aproximación de la ecuación de K – L para el cálculo de los electrones en este material. Dado que, a valores altos de potencial, por encima de 0,7 V, las líneas representadas en los diagramas de K – L modifican ligeramente su pendiente en todos los casos indicando un cambio en el mecanismo de reacción, el cálculo del número de electrones se realiza tomando valores de pendiente por debajo de dicho potencial, en la zona de control difusivo. Para la realización de estos cálculos se ha considerado que el valor de la solubilidad de O₂ (C_{O_2}) en la disolución de NaOH 0,1 M es de $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, el coeficiente de difusión del O₂ (D_{O_2}) es $1,9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ y el valor de la viscosidad cinemática (ν) del NaOH 0,1 M es de $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, y los resultados se muestran en la **Tabla IV. 6**. El número de electrones oscila entre 3,3 para el catalizador Ti/NrGO-800-1h y 3,5 electrones para el catalizador Ti/NrGO-800-3h. De acuerdo con esto, se puede deducir que los materiales preparados presentan una distribución mixta de sitios activos, en la que algunos realizan la reducción de O₂ a HO₂⁻ (mecanismo de 2 electrones), y otros en los que se produce la reducción directa de O₂ a OH⁻ (mecanismo de 4 electrones). Para confirmar esto, se registraron las voltamperometrías lineales para la ORR con un electrodo de disco-anillo RRDE (**Figura IV. 8 – A**). El potencial del anillo de Pt se fijó en 1,2 V para propiciar la oxidación del HO₂⁻ que pueda formarse en el catalizador depositado sobre el disco de carbón vitrificado, obteniendo una curva a partir de la que se calcula el rendimiento (%) de HO₂⁻ formado (Capítulo III. 5. 5). En la **Figura IV. 8 – A** se han representado las curvas de polarización de la ORR de cada uno de los materiales preparados, usando como referencia un catalizador comercial de Pt/C (40%) por sus altas prestaciones como catalizador para la reacción de reducción de oxígeno. En la parte superior de la gráfica, se muestra el % HO₂⁻ obtenido durante el proceso electroquímico, mostrando en la **Tabla IV. 6** el porcentaje formado a un valor de potencial de 0,3 V. Estos resultados muestran como los materiales basados en grafeno dopado con nitrógeno tienen un porcentaje de peróxido muy similar entre sí, siendo el catalizador Ti/NrGO-800-3h el que ha presentado el porcentaje más alto.

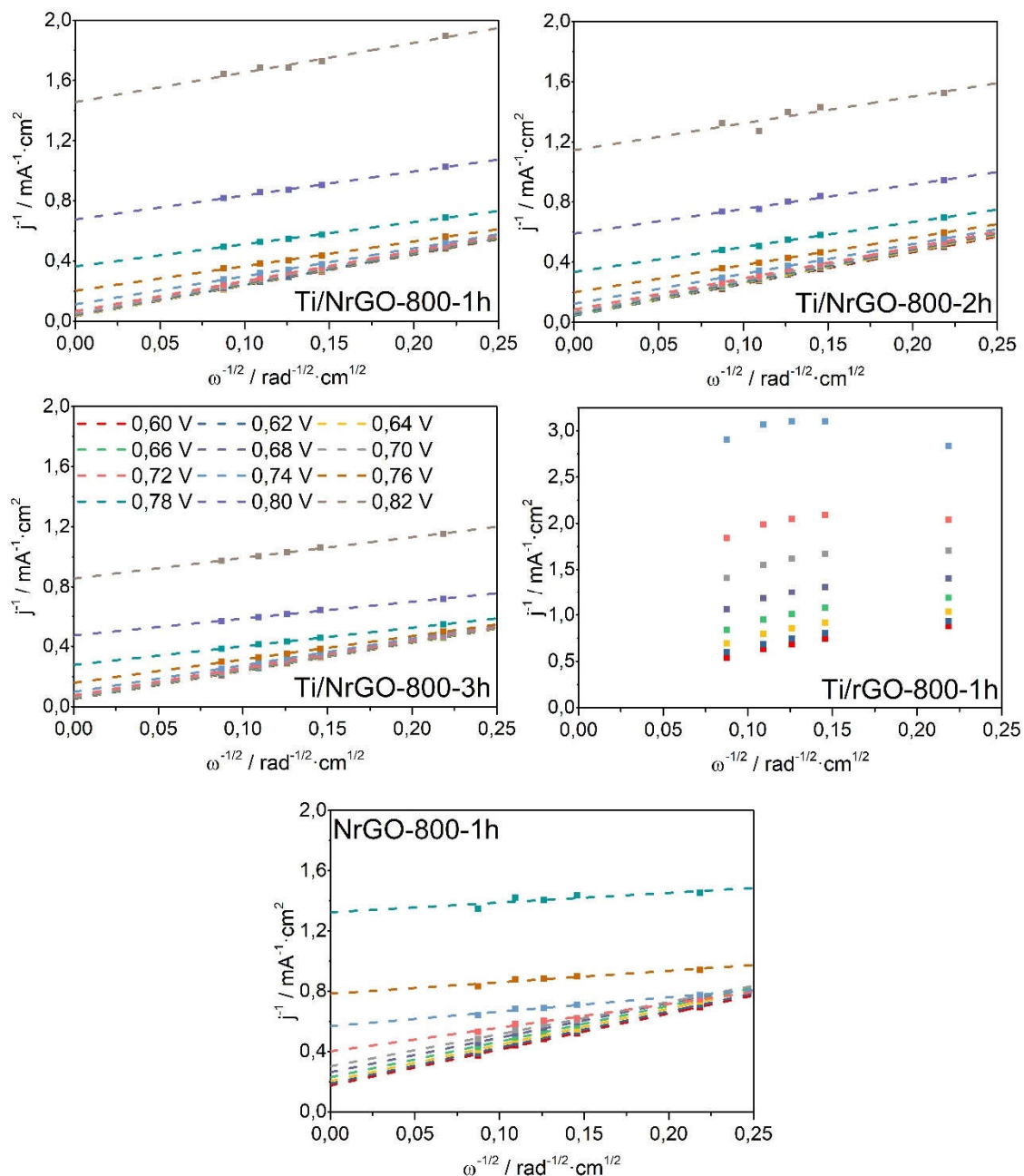


Figura IV. 7. Diagramas de Koutecky-Levich de los distintos composites

Mediante la determinación del valor de la ordenada en el origen se puede ver la variación del valor de j_k , tal y como se explica en el capítulo III. En todos los materiales dopados con nitrógeno, se puede observar cómo a medida que disminuye el valor de potencial, disminuye el valor de la ordenada en el origen hasta alcanzar un valor constante entre 0,6 y 0,7 V cercano a cero, lo que significa que el valor j_k tiende a infinito, indicando el comienzo de la zona de control difusivo [175]. Analizando el valor de $1/j_k$ a valores de potencial cercanos a la zona mixta (0,82 V), se puede apreciar que en los materiales dopados con nitrógeno y modificados con Ti, el valor de j_k es ligeramente mayor a mayores tiempos de pirólisis, lo que indicaría

una mejora de la cinética de la reacción. En el caso de los materiales NrGO-800-1h y Ti/rGO-800-1h este cálculo no se ha podido realizar, ya que en el primer caso la densidad de corriente a 0,82 V es demasiado baja para realizar el cálculo y, en el segundo, no se cumple la ecuación de K – L. De acuerdo con esto, se puede concluir que los materiales modificados con Ti presentan una cinética de reacción para la ORR muy superior, demostrando un efecto sinérgico entre el Ti y el N introducido en la matriz grafénica. Estos resultados concuerdan con los resultados obtenidos para el cálculo de electrones representado en la **Tabla IV. 6**.

Tabla IV. 6. *Parámetros electroquímicos característicos de la ORR*

Material	E_{ini} (V)	$E_{1/2}$ (V)	$ j_{E=0,3V} $ (mA·cm ⁻²)	n (e ⁻ int)	$ j_{kE=0,82V \text{ vs } RHE} $ (mA·cm ⁻²)	% H ₂ O ₂ E = 0,3 V
Ti/NrGO-800-1h	0,87	0,78	4,11	3,3	0,67	16
Ti/NrGO-800-2h	0,89	0,79	4,06	3,5	0,87	13
Ti/NrGO-800-3h	0,89	0,79	4,02	3,5	1,17	17
Ti/rGO-800-1h	0,81	0,62	2,42	-	-	7
NrGO-800-1h	0,85	0,72	3,03	2,9	-	21
Pt/C (40%)	1,01	0,83	5,87	4	-	<1

Dos parámetros importantes que determinan la actividad de los materiales para ORR son el potencial de inicio de reacción (E_{ini}) y el de onda media ($E_{1/2}$) (**Tabla IV. 6**). Se puede observar cómo los materiales Ti/NrGO-800-1h, Ti/NrGO-800-2h y Ti/NrGO-800-3h muestran un E_{ini} muy similar, más alto que los materiales de referencia N/rGO-800-1h y Ti/rGO-800-1h. De igual manera, los materiales basados en grafeno dopado con nitrógeno y modificados con Ti presentan valores de $E_{1/2}$ más altos que en caso de los materiales Ti/rGO-800-1h y NrGO-800-1h, siendo más cercano al valor obtenido por el catalizador de Pt/C. Todos estos valores coinciden con los obtenidos en los diagramas de K – L, confirmando un aumento de la actividad catalítica en los materiales modificados con Ti y dopados con nitrógeno. Otro dato importante a tener en cuenta es la densidad de corriente límite (**Tabla IV. 6**), la cual ha sido determinada a 0,3 V, y cuyo valor es muy similar para los composites Ti/NrGO-800-1h, Ti/NrGO-800-2h y Ti/NrGO-800-3h (en torno a 4 mA/cm²). En todos ellos se puede ver que este valor está por debajo de lo que se obtiene con el catalizador comercial de Pt/C (5,8 mA/cm²). En cambio, sí se observa un aumento considerable de la corriente límite de estos materiales basados en Ti/NrGO en comparación con los catalizadores NrGO-800-1h y Ti/rGO-800-1h.

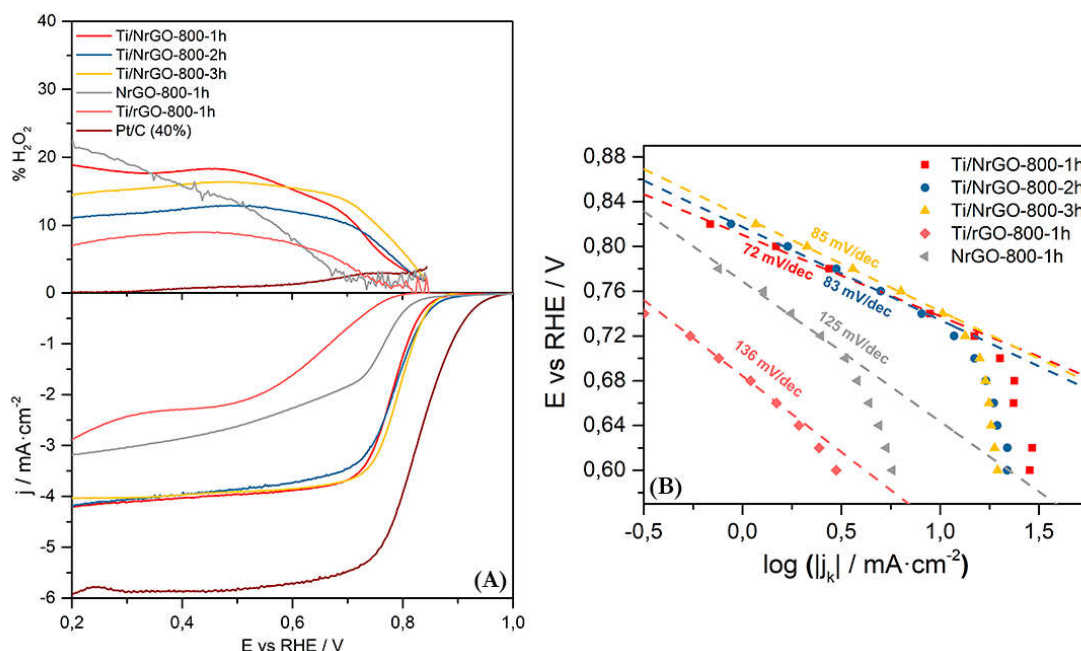


Figura IV. 8. (A) Voltamperometría lineal de los composites incluyendo el catalizador comercial Pt/C en NaOH 0,1 M saturado en O₂, a 0,005 V/s a 1600 RPM. Panel inferior: corriente del disco durante la voltamperometría lineal. Panel superior: señal del anillo de platino obtenida simultáneamente a un potencial constante de 1,2 V vs RHE. (B) Representación de los diagramas de Tafel para cada uno de los catalizadores preparados.

La **Figura IV. 8 – B** muestra las pendientes de Tafel obtenidas por la representación del valor del logaritmo de j_k frente al potencial aplicado. El estudio realizado en 2015 por Shinagawa et al. demostraba que en función de la etapa que limitase el proceso electroquímico en la superficie electródica, cuyas reacciones se han detallado en el capítulo I. 2. 5, se modificaba el valor de la pendiente de Tafel del sistema electroquímico [34, 39]. De esta manera, se puede relacionar la pendiente de Tafel con la etapa limitante del proceso electroquímico, de manera que, cuando esta etapa es la absorción de un electrón por el complejo metal-oxígeno (**R. I. 18**), la pendiente de Tafel del sistema será de $120 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, en el caso de que la reacción limitante sea la reacción **R. I. 19**, será de $60 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, y en el caso de ser **R. I. 20**, la pendiente de Tafel tendrá un valor de $40 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$. Cuanto menor sea el valor de la pendiente de Tafel, más eficiente será la etapa por la que transcurre el mecanismo de reacción [39]. Atendiendo a los resultados mostrados por los catalizadores sintetizados en este estudio, se puede observar que para todos los catalizadores dopados con nitrógeno y modificados con Ti la pendiente de Tafel se encuentra en un valor de entre $75 - 88 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, indicando que en estos materiales la velocidad del mecanismo de reacción viene dada por las **R. I. 18** y **R. I. 19**. Además, el valor de la pendiente obtenida, es muy similar al reportado en la literatura para

el catalizador comercial de Pt/C (60 mV/dec) [27, 41], lo que indica una cinética de reacción muy similar. En el caso de los catalizadores NrGO-800-1h y Ti/rGO-800-1h la pendiente de Tafel se encuentra en torno a 130 mV·dec⁻¹, lo que indicaría que en este caso la etapa limitante será la formación del complejo MO₂⁻ (**R. I. 18**), y una cinética mucho más alejada del Pt/C comercial.

Las medidas electroquímicas para la reacción de evolución de oxígeno (OER), se han llevado a cabo en el sistema de tres electrodos con el RDE como electrodo de trabajo, en una disolución de NaOH 0,1 M saturada en N₂, a una velocidad de barrido de 0,01 V/s, y a una velocidad de rotación de 1600 rpm. Para llevar a cabo el estudio de la actividad de los catalizadores frente a la OER se ha empleado como referencia un catalizador comercial de IrO₂, conocido por sus buenas propiedades electrocatalíticas para la OER [30, 31, 45], analizado en las mismas condiciones que el resto de materiales estudiados en este apartado. En la **Figura IV. 9** se muestran los resultados de actividad frente a la OER obtenidos.

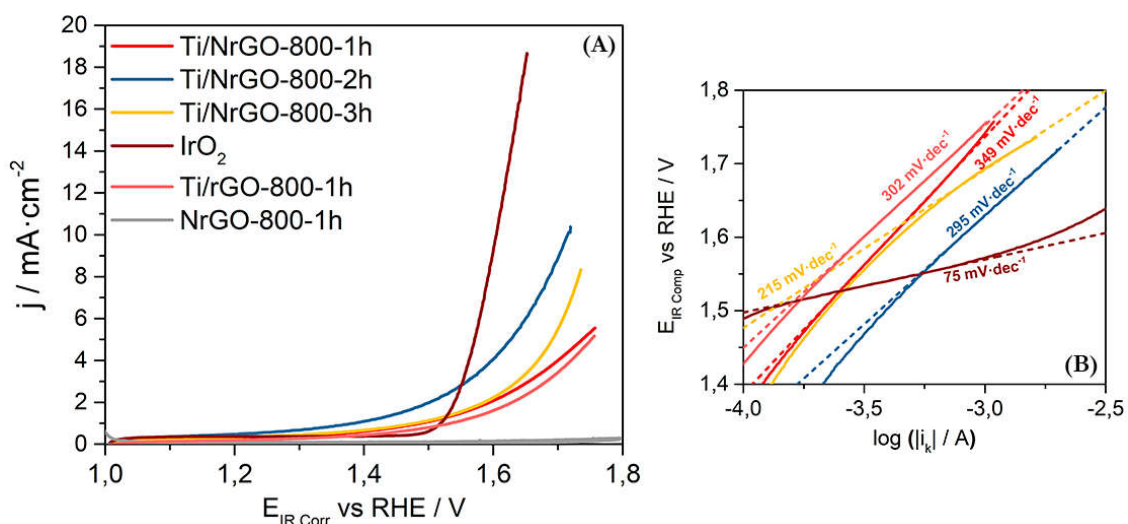


Figura IV. 9. (A) Comparación de las curvas de polarización registradas para la reacción de evolución de oxígeno. (B) Representación de las pendientes de Tafel para la OER.

El potencial de las curvas de polarización obtenidas ha sido ajustado eliminando la influencia de la resistencia de la disolución. El valor de dicha resistencia es de 40 Ω , el cual fue determinado mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). En general, se observa que la actividad hacia la OER del IrO₂ es superior al de los composites de titanio. Centrando la atención en este grupo de composites, se puede observar cómo hay diferencias en la densidad de corriente obtenida a los distintos tiempos de pirólisis, siendo el tratado durante 2 horas el que mayor densidad de corriente ha mostrado. En el caso del catalizador

NrGO-800-1h se puede determinar que no presenta ninguna actividad frente a la OER dada la baja corriente que presenta.

El método generalmente planteado en la bibliografía para la determinación de la actividad catalítica frente a la OER, consiste en el cálculo del sobrepotencial (η) considerando el potencial de equilibrio de la reacción (1,23 V frente al RHE), a una densidad de corriente de $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ [176, 177]. Sin embargo, al no poder alcanzar estos valores en algunos composites por su baja actividad, se han tomado también los valores de sobrepotencial a $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (Tabla IV. 7). En base a estos valores, se puede observar que el composite Ti/NrGO-800-2h es claramente el más activo en comparación con los demás composites preparados, ya que presenta los valores de sobrepotencial más bajos.

Tabla IV. 7. *Parámetros electrocinéticos obtenidos del análisis de la actividad frente a la OER.*

Material	η (V) $ j = 5 \text{ mA}^{-2}$	η (V) $ j = 10 \text{ mA}^{-2}$	Pendiente de Tafel ($\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)
Ti/NrGO-800-1h	0,510	-	349
Ti/NrGO-800-2h	0,400	0,480	295
Ti/NrGO-800-3h	0,460	-	215
Ti/rGO-800-1h	0,520	-	302
NrGO-800-1h	-	-	-
IrO ₂	0,340	0,370	75

Al igual que se hizo en el caso de la ORR, el paso determinante de la reacción puede ser determinado a partir del cálculo de las pendientes de Tafel (Figura IV. 9 – B). Para ello, se ha calculado el logaritmo de la densidad de corriente corregida por la contribución óhmica, frente al potencial. Considerando de esta forma que toda la densidad de corriente es debida a la corriente cinética (j_k), ya que al no estar la OER sometida a difusión, no se puede aplicar la ecuación de K – L. De acuerdo con Shinagawa et al., el mecanismo de reacción en medio alcalino para la OER ocurre a través de las etapas descritas en el capítulo I. 2. 5. [39]. Donde cada una de las etapas estará asociada con un valor distinto de pendiente de Tafel. En los catalizadores de Ti los valores de Tafel se encuentran por encima de $200 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, no correspondiendo a ninguna de las reacciones que describen el proceso, por lo que se deduce que, además de producirse la OER, se están produciendo otras reacciones parásitas que están modificando el perfil de corriente de la onda anódica. Esto parece indicar que este tipo de materiales no son lo suficientemente activos para la OER, como para activar esta reacción preferentemente. En cualquier caso, suponiendo que la contribución de las reacciones parásitas es la misma en todos los composites preparados a distintos tiempos de pirólisis, se

puede deducir que el catalizador que ha presentado mejores resultados ha sido el Ti/NrGO-800-2h, ya que es el que ha presentado la mayor densidad de corriente.

Para seleccionar el catalizador bifuncional óptimo para las reacciones de ORR y OER que presenta mejores propiedades hay que analizar correctamente la actividad de los materiales para ambas reacciones y llegar a un compromiso entre los resultados que se obtienen para cada una. Los resultados obtenidos para la ORR muestran que los materiales dopados con nitrógeno y Ti son los que presentan el mejor comportamiento electrocatalítico. Así mismo, se puede observar cómo la cinética y el número de electrones intercambiado es mayor en los materiales pirolizados durante 2 y 3 horas. Sin embargo, el porcentaje de peróxido obtenido en el Ti/NrGO-700-3h es más alto que en caso de Ti/NrGO-800-2h, lo que indicaría un menor rendimiento. Además, la formación de peróxido es una reacción no deseable durante el proceso electroquímico, debido a su capacidad para corroer los soportes carbonosos, disminuyendo su durabilidad.

Por tanto, teniendo en cuenta esto, así como el comportamiento electrocatalítico para la OER, donde el catalizador Ti/NrGO-800-2h es el que presenta la corriente más alta, se ha elegido al composite Ti/NrGO-800-2h como el mejor catalizador bifuncional de esta serie.

IV. 2. Preparación de catalizadores dopados con nitrógeno y modificado con nanopartículas de Co.

En este apartado se ha llevado a cabo el estudio del efecto de la sustitución del Ti por Co en las propiedades fisicoquímicas y electrocatalíticas de los materiales. Para ello se ha empleado la misma ruta de síntesis que la del Ti/NrGO-800-2h, pero sustituyendo el precursor de Ti por el de Co (capítulo III. 3). A continuación, se muestran los datos de caracterización fisicoquímica y electroquímica del composite de Co, y se han mostrado de nuevo los del composite de Ti para una mejor comparación.

IV. 2. 1. Caracterización fisicoquímica.

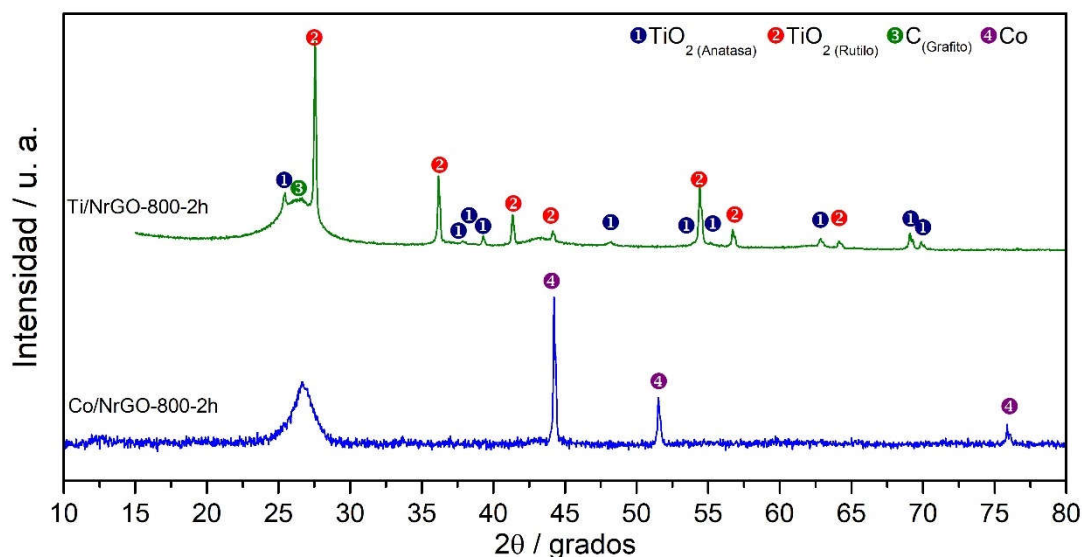
Los resultados obtenidos para la composición química en peso del material Co/NrGO-800-2h, en comparación con los obtenidos por el catalizador Ti/NrGO-800-2h, se muestran en la **Tabla IV. 8**.

Tabla IV. 8. Composición química en peso determinada por análisis elemental e ICP-OES.

Composite	C (%)	N (%)	Ti (%)	Co (%)
Ti/NrGO-800-2h	54	7	22	-
Co/NrGO-800-2h	60	8	-	25

En ellos se puede observar que el método de síntesis adaptado para la obtención de un catalizador de cobalto ha conseguido depositar satisfactoriamente un 25 % en peso de Co en la estructura del grafeno. En cuanto al contenido en nitrógeno, se puede observar cómo ambos catalizadores de Ti y Co a iguales tiempos de pirólisis, muestran un contenido en nitrógeno muy similar.

El estudio de las fases cristalinas presentes en el material de cobalto se ha realizado mediante XRD. El difractograma de rayos-X obtenido se muestra en la **Figura IV. 10**.

**Figura IV. 10.** Difractograma de rayos-X de los composites Co/NrGO-800-2h y Ti/NrGO-800-2h.

El *composite* de Co/NrGO-800-2h muestra una correcta reducción del óxido de grafeno de partida al presentar un pico de difracción a 26,5° y la ausencia de otro a 10,8°, correspondientes al plano (002) de grafito reducido y oxidado, respectivamente [134]. El difractograma de Co/NrGO-800-2h muestra tres picos de difracción principales a 44,3°, 51,6° y 75,9°, correspondientes a la estructura cúbica centrada en las caras del Co metálico (JCPDS 15-0806). Estos picos se corresponden con los planos cristalinos (111), (200) y (220) [178]. Para el cálculo del tamaño promedio de los dominios de Co se ha empleado el plano (111). Comparando el tamaño de los dominios cristalinos de TiO₂ del catalizador Ti/NrGO-800-2h con el tamaño de la fase cristalina de Co en la muestra Co/NrGO-800-1h (**Tabla**

IV. 9), se observa un tamaño muy similar entre las fases Co y TiO₂ rutilo. En el caso de la distancia interplanar d_{002} del carbón se ha podido observar que es mayor en el composite Co/NrGO-800-2h en comparación con Ti/NrGO-800-2h, por lo que posee un número mayor de capas de grafeno. Este hecho sugiere que el proceso de grafitización se ve afectado de forma diferente dependiendo del metal de transición utilizado.

Tabla IV. 9. *Tamaño promedio de los principales dominios cristalinos de los composites y número de capas de grafeno obtenido.*

Material	TiO ₂ (rutilo) (nm)	TiO ₂ (anatasa) (nm)	Co (nm)	Grafito (nm)	Capas Grafeno
Ti/NrGO-800-2h	44,1	17,8	-	2,9	10
Co/NrGO-800-2h	-	-	41,0	4,7	15

En la **Figura IV. 11** se muestra el espectro Raman del Co/NrGO-80-2h dividido en dos gráficos dependiendo del rango de desplazamiento Raman analizado. La **Figura IV. 11 – (A)** muestra los resultados en la zona de baja frecuencia (100 – 1000 cm⁻¹), donde se observan dos bandas Raman a 476 y 685 cm⁻¹ de baja intensidad relacionadas con la presencia de especies de óxido de cobalto [179]. En la **Figura IV. 11 – (B)** se muestra la deconvolución de las bandas D y G del grafeno aplicando un ajuste Lorentziano, tal y como se hizo en el apartado anterior. Destaca la banda D', cuya intensidad es mucho menor que en el caso de la obtenida en el catalizador Ti/NrGO-800-2h e indica que la cantidad de defectos debidos a la presencia de óxidos de carbono es menor [146, 150, 151].

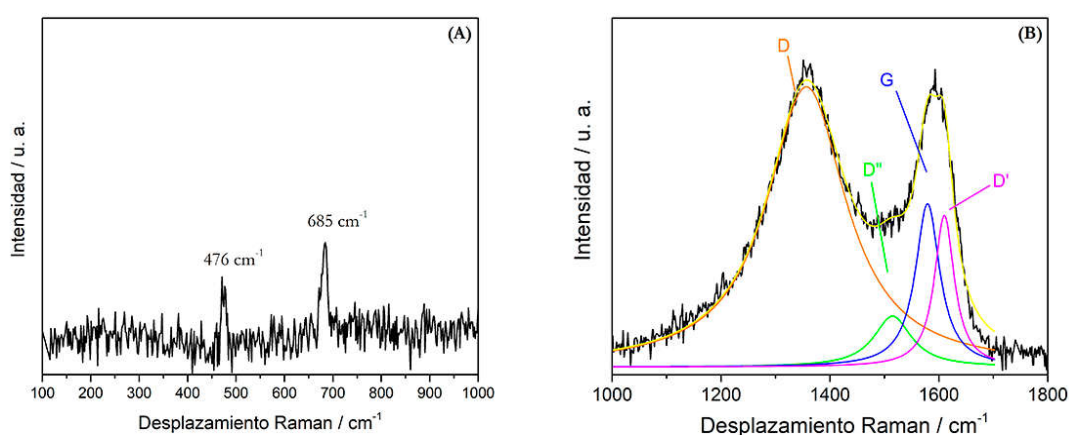


Figura IV. 11. Espectro Raman del Co/NrGO-800-2h obtenido en la zona de bajas frecuencias (A) y (obtenido a mayores frecuencias (B)).

La **Tabla IV. 10** muestra tanto la posición de las bandas Raman obtenidas de la deconvolución de las bandas D y G del grafeno, así como el índice I_D/I_G . En este caso el valor de I_D/I_G

obtenido para el catalizador de cobalto es mucho mayor que en el caso del material Ti/NrGO-800-2h y que el GO, lo que indica un número de defectos en la estructura mucho mayor.

Tabla IV. 10. Desplazamientos Raman (cm^{-1}) de las bandas resultantes de la deconvolución de las bandas D y G.

Material	G (cm^{-1})	D (cm^{-1})	D' (cm^{-1})	D'' (cm^{-1})	I (cm^{-1})	I _D /I _G
GO	1581	1350	1610	1520	1200	1,28
Ti/NrGO-800-2h	1579	1353	1608	1520	-	1,35
Co/NrGO-800-2h	1579	1357	1610	1515	-	1,68

El espectro XPS de alta resolución del orbital N1s obtenido para el material Co/NrGO-800-2h (**Figura IV. 12**) muestra una distribución bastante equitativa de las distancias componentes de nitrógeno. La principal diferencia encontrada con respecto al espectro del composite Ti/NrGO-800-2h es el desplazamiento de la banda correspondiente a los grupos NO_x a valores mayores de energía de enlace, así como un aumento del porcentaje de la misma (**Tabla IV. 11**).

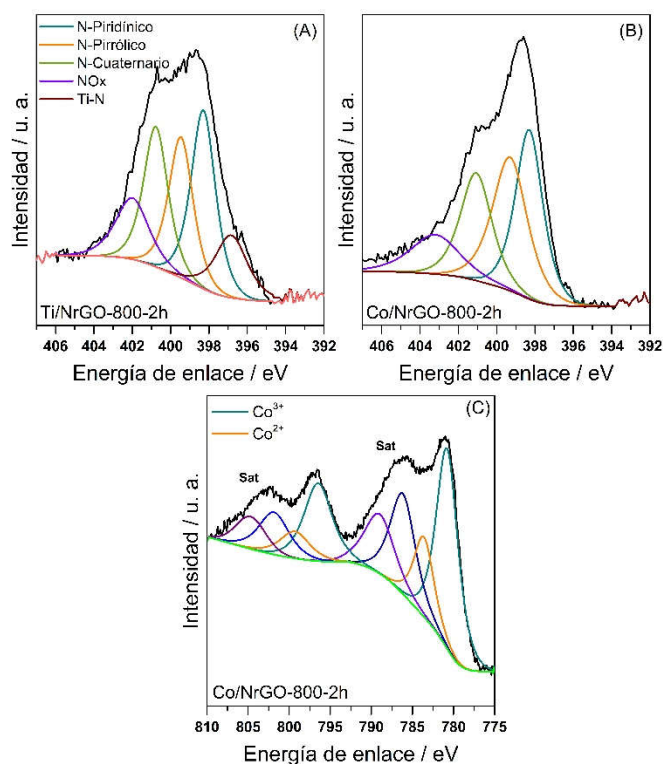


Figura IV. 12. Espectros XPS de alta resolución del orbital N 1s correspondiente a los materiales (A) Ti/NrGO-800-2h, (B) Co/NrGO-800-2h y del orbital Co2p correspondiente a (C) Co/NrGO-800-2h

La contribución de cada una de las componentes de nitrógeno refleja un ligero aumento de las especies N-piridínico y N-pirrólico en el material Co/NrGO-800-2h en comparación con el material Ti/NrGO-800-2h (**Tabla IV. 11**). No se ha observado en el catalizador Co/NrGO-800-2h la formación de enlaces Co-N. La **Figura IV. 12 – C** muestra el espectro de alta resolución del orbital Co 2p del catalizador de Co en la que se pueden observar dos dobletes principales. Por un lado, se observa un doblete mayoritario a 780,8 y 796,55 eV, correspondientes a la presencia de óxidos de Co^{3+} , y por otro, se observa un segundo doblete de menor intensidad a 783,8 y 799,4 eV, debido a la presencia de especies de Co^{2+} . Así mismo, se observan otros dos dobletes a mayores energías de enlace, los cuales son picos satélites de los dos anteriores [67, 180, 181].

Tabla IV. 11. Energías de ligadura y contribución relativa obtenidas por XPS.

Material	BE (eV) N 1s	BE (eV) Ti 2p	BE (eV) Co 2p
Ti/NrGO-800-2h	396,8 (13%) 398,3 (29%) 399,5 (23%) 400,8 (22%) 402,0 (13%)	457,1 (19%) 459,2 (81%)	-
Co/NrGO-800-2h	398,3 (34%) 399,3 (28%) 401,1 (26%) 403,8 (12%)	-	780,8 (64 %) 783,6 (36%)

El análisis de la composición superficial (**Tabla IV. 12**) muestra que, para el composite Co/NrGO-800-2h, el porcentaje de N en superficie es superior al del Ti/NrGO-800-2h. Esto hace que en este caso la relación atómica Me/N sea inferior a la obtenida por el Ti/NrGO-800-2h.

Tabla IV. 12. Distribución superficial de cada una de las componentes de los composites mediante XPS.

Composite	C (%)	O (%)	N (%)	Ti (%)	Co (%)	C/N	Ti/N	Co/N
Ti/NrGO-800-2h	71	11	4	14	-	18,9	0,9	-
Co/NrGO-800-2h	68	7	8	-	17	10,3	-	0,5

Con el fin de comparar las diferencias morfológicas entre los catalizadores de Ti y Co, se llevó a cabo el análisis mediante las técnicas microscópicas SEM y TEM. Las imágenes de la **Figura IV. 13** para el catalizador Co/NrGO-800-2h (A) y Ti/NrGO-800-2h (B) muestran como las nanopartículas metálicas se encuentran depositadas sobre las capas grafénicas, así como intercaladas entre las mismas. Una visión general de acuerdo con las imágenes de SEM,

muestra una dispersión de las partículas metálicas relativamente uniforme en ambos catalizadores, aunque con algo más de aglomeración en algunas zonas del catalizador Co/NrGO-800-2h (**Figura IV. 13 – A**).

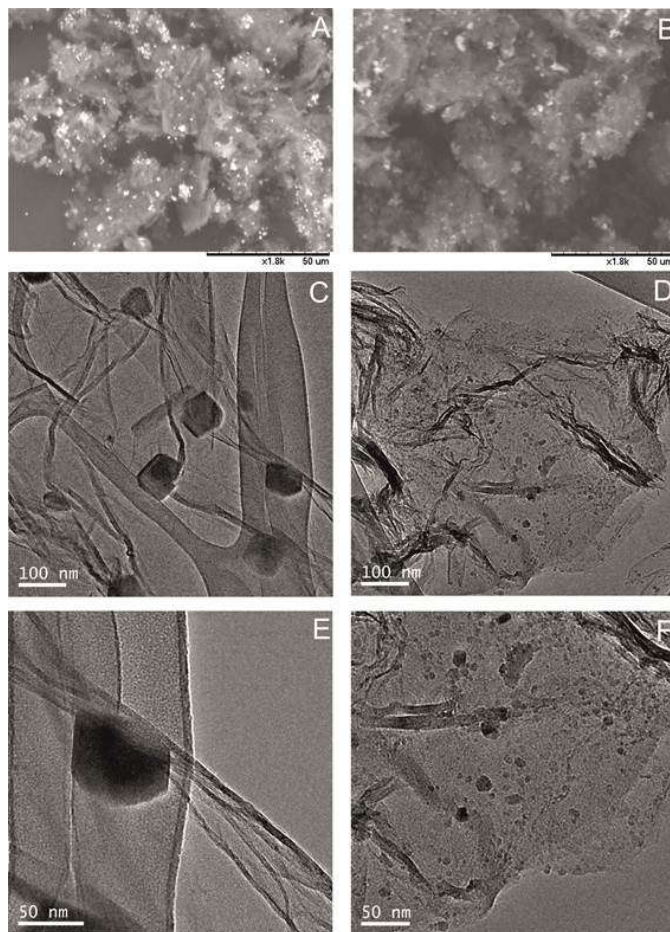


Figura IV. 13. Imágenes de SEM de los catalizadores Co/NrGO-800-2h (A) y Ti/NrGO-800-2h (B). Imágenes de TEM de los catalizadores Co/NrGO-800-2h (C y E) y Ti/NrGO-800-2h (D y F).

Sin embargo, un estudio más detallado mediante imágenes de TEM muestra grandes diferencias en el tamaño de las nanopartículas de ambos catalizadores. Las imágenes **C** y **E** de la **Figura IV. 13**, correspondientes al catalizador Co/NrGO-800-2h, muestran partículas de cobalto de gran tamaño, cuyo histograma presenta una distribución del tamaño promedio de partícula muy heterogéneo, con tamaños que van desde los 20 hasta los 100 nm (**Figura IV. 14 – A**). En las imágenes D y F se puede observar que para el catalizador Ti/NrGO-800-2h las partículas son mucho más pequeñas, con una distribución mucho más homogénea y presentando un tamaño de partícula promedio de 7 nm (**Figura IV. 14 – B**).

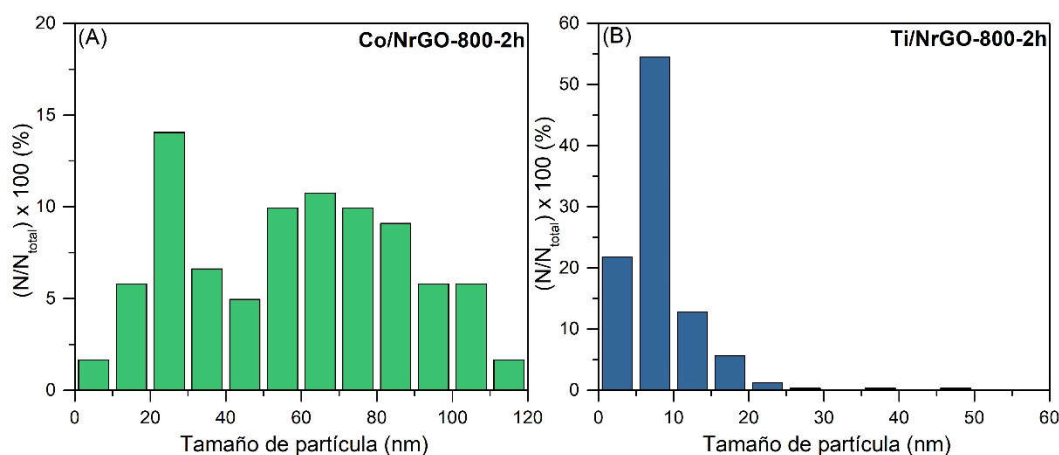


Figura IV. 14. Histogramas del tamaño promedio de partícula en %, calculado a partir de las imágenes TEM de los catalizadores (A) Co/NrGO-800-2h y (B) Ti/NrGO-800-2h.

IV. 2. 2. Caracterización Electroquímica.

Para determinar si el material Co/NrGO-800-2h es activo para la ORR se llevaron a cabo voltamperometrías lineales a 0,005 V/s, a distintas velocidades de rotación en una ventana de potenciales de entre 0,2 y 1,0 V, usando para ello una disolución electrolito 0,1 M de NaOH saturada en O₂. El registro de la curva catódica por voltamperometría lineal del catalizador de cobalto a distintas velocidades de rotación (**Figura IV. 15**) muestra un comportamiento similar a los catalizadores modificados con Ti.

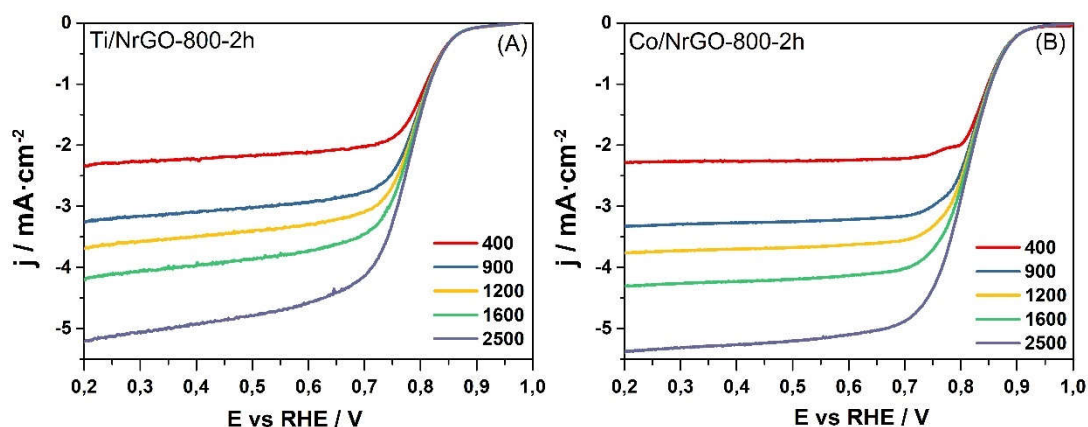


Figura IV. 15. Curvas de polarización a distintas velocidades de rotación, obtenidas mediante voltamperometría lineal a 0,005 V/s en NaOH 0,1 M saturado en O₂. (A) Ti/NrGO-800-2h y (B) Co/NrGO-800-2h.

Por un lado, el potencial de inicio de la reacción a potenciales cercanos a 0,9 V frente a RHE confirma que el material es activo para la ORR, por otro, se puede observar que la curva

alcanza un estado estacionario o “plateau” a partir de 0,7-0,6 V, y muestra una respuesta proporcional al cambio de velocidad de rotación del electrodo, lo que demuestra que se ha conseguido que el proceso esté controlado únicamente por el transporte de masa desde la disolución al electrodo. Usando los mismos valores de C_{O_2} , D_{O_2} y v aplicados para el cálculo de la ecuación de K-L en el caso de los materiales modificados con Ti, se ha llevado a cabo el cálculo de la pendiente de K-L para el material Co/NrGO-800-2h (**Figura IV. 16**).

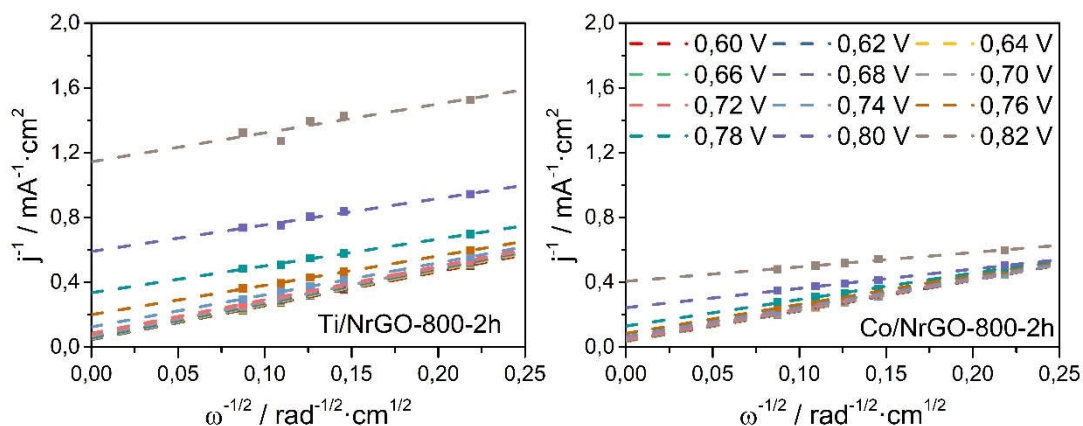


Figura IV. 16. Diagrama de Koutecky-Levich obtenido a partir del estudio a distintas velocidades de rotación del catalizador Co/NrGO-800-2h, en comparación con el obtenido para el catalizador Ti/NrGO-800-2h.

El diagrama de K – L obtenido para el catalizador Co/NrGO-800-2h muestra una mejora sustancial en la actividad frente a los catalizadores basados en Ti. Por un lado, se puede observar que la variación del mecanismo de reacción aparece a partir de 0,8 V en lugar de 0,7 V vs RHE, lo que indica que el mecanismo de reacción es más estable que en el caso de los composites modificados con Ti. Así mismo, se puede observar que el valor de j_k obtenido para el potencial de 0,82 V vs RHE es mayor que el caso del catalizador Ti/NrGO-800-2h (**Tabla IV. 13**).

Tabla IV. 13. Parámetros electroquímicos característicos de la ORR.

Material	E_{ini} (V)	$E_{1/2}$ (V)	$ j_{E=0,3V} $ (mA·cm ⁻²)	n (e ⁻ int)	$ j_{kE=0,78V} $ (mA·cm ⁻²)	% HO ₂ ⁻ E = 0,3 V
Ti/NrGO-800-2h	0,89	0,79	4,06	3,5	0,67	13
Co/NrGO-800-2h	0,94	0,82	4,26	3,6	2,50	19
Pt/C (40%)	1,01	0,83	5,87	4	-	<1

El número de electrones transferidos, calculado a partir de las pendientes de K – L es muy similar para los catalizadores Ti/NrGO-800-2h y Co/NrGO-800-2h, siendo de 3,5 y 3,6

electrones, respectivamente. Esto indica que, aunque el mecanismo mayoritario es un mecanismo de 4 electrones, podemos encontrar también sitios activos en el catalizador que emplean un mecanismo de 2 electrones en el proceso de reducción del oxígeno, por lo que se producirá la formación de HO_2^- . Al igual que se hiciera en el apartado anterior, esto ha sido estudiado mediante un RRDE compuesto de un anillo de Pt. Los resultados muestran un ligero aumento del porcentaje de peróxido en el material Co/NrGO-800-2h (**Figura IV. 17**).

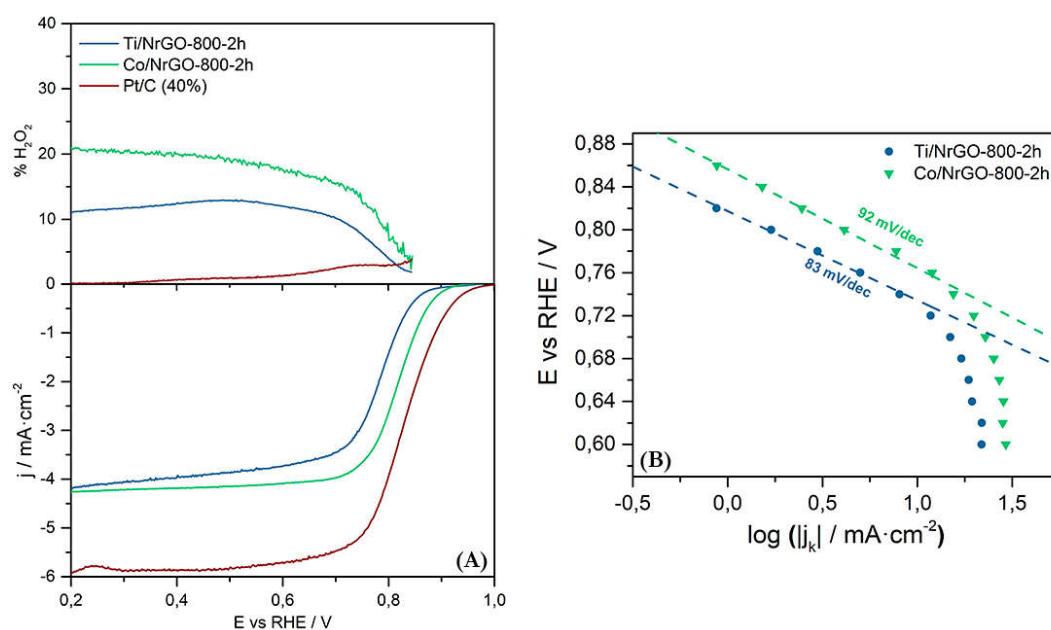


Figura IV. 17. (A) Comparación de las curvas de polarización de los composites, junto con el catalizador comercial Pt/C, obtenidas en de NaOH 0,1M saturada en O_2 , a 0,005 V/s y 1600 RPM. (B) Representación de los diagramas de Tafel para cada uno de los catalizadores preparados.

A partir de la **Figura IV. 17** se han obtenido algunos parámetros electroquímicos como el valor de E_{ini} , j_{lim} y $E_{1/2}$, cuyos resultados se han recogido en la **Tabla IV. 13**. En primer lugar, se puede ver que el E_{ini} del Co/NrGO-800-2h es 0,05 V mayor que el del Ti/NrGO-800-2h, acercándose más al valor de 1,0 V que muestra el catalizador de Pt/C comercial. Este hecho está en consonancia con lo calculado a partir de los diagramas de K – L para el valor de j_k , y confirma una mejora en la actividad con respecto a los materiales modificados con Ti. Esta mejora se ve reflejada también en el valor de $E_{1/2}$. El rendimiento de HO_2^- recogido a 0,3 V incrementa ligeramente en el catalizador de Co con respecto al de Ti.

La representación de las pendientes de Tafel mostradas en la **Figura IV. 17 – B** muestra que el catalizador Co/NrGO-800-2h presenta un valor de pendiente muy similar al obtenido para

el catalizador Ti/NrGO-800-2h. Esto indica que las etapas que van a definir la velocidad del mecanismo de reacción son la formación del complejo MO_2^- (**R. I. 18**) y la reacción de dicho complejo con una molécula de H_2O (**R. I. 19**).

En la **Figura IV. 18 - A** se pueden observar las curvas de polarización registradas para la OER (potencial corregido con la resistencia óhmica), usando como catalizador el material Co/NrGO-800-2h, en comparación con el material Ti/NrGO-800-2h y el catalizador de IrO_2 . En ella se puede observar que el catalizador Co/NrGO-800-2h presenta un voltamperograma muy similar al obtenido por el catalizador comercial de IrO_2 , obteniendo incluso una densidad de corriente superior a éste.

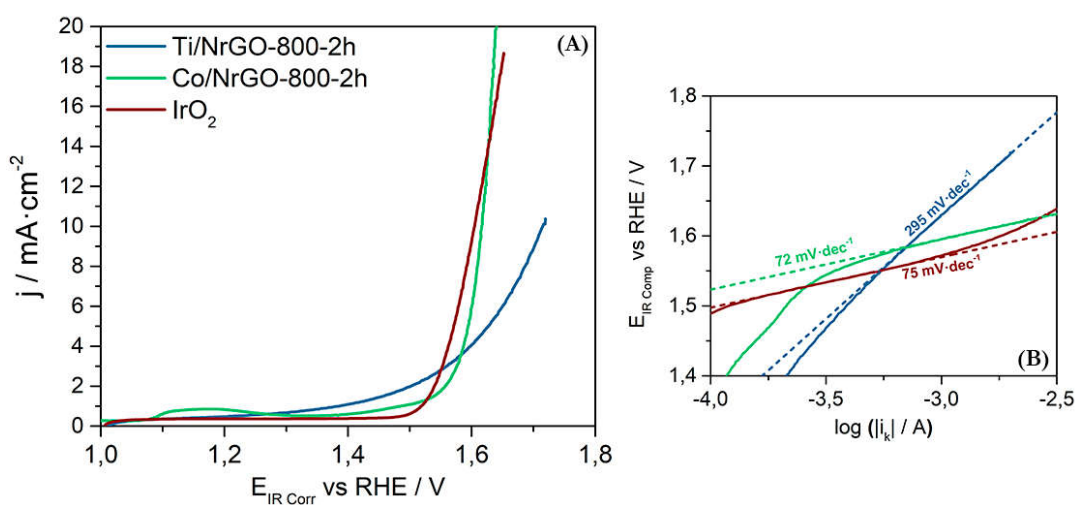


Figura IV. 18. (A) Comparación de las curvas de polarización registradas para la reacción de evolución de oxígeno en una disolución de NaOH 0,1 M saturada en N_2 , a 0,01 V/s y 1600 RPM. (B) Representación de las pendientes de Tafel para la OER.

En base a los valores de sobrepotencial mostrados en la **Tabla IV. 14**, se puede observar cómo el catalizador de Co muestra un valor de +0,370 V vs RHE tanto para j igual a -10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, como para -5 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Así mismo, dicho valor de potencial es menor que el obtenido para el catalizador de Ti para ambas densidades de corriente, y muy similar a los valores obtenidos por el IrO_2 . La pendiente de Tafel obtenida para el catalizador Co/NrGO-800-2h tiene un valor de 47 $\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, mucho más bajo que en el caso de los materiales modificados con Ti, que refleja que la velocidad del proceso está dada principalmente por las reacciones **R. I. 14** y **R. I. 16**. Además, hay que destacar que la pendiente de Tafel mostrada por el Co/NrGO-800-2h es menor que la obtenida por el catalizador comercial de IrO_2 , lo que indicaría que la reacción transcurre por un mecanismo más eficiente.

Tabla IV. 14. Valores de sobrepotencial y pendientes de Tafel de la OER.

Material	η (V) $ j = 5 \text{ mA}^{-2}$	η (V) $ j = 10 \text{ mA}^{-2}$	Pendiente de Tafel ($\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)
Ti/NrGO-800-2h	0,400	0,480	295
Co/NrGO-800-2h	0,370	0,370	47
IrO₂	0,340	0,370	72

Dado el objetivo final de este estudio es la obtención de catalizadores bifuncionales para ambas reacciones, en la **Figura IV. 19** muestran de manera conjunta las curvas de polarización de ORR y OER. De acuerdo con Hodnik et al. [176] se puede determinar el grado de bifuncionalidad de los materiales en base al sobrepotencial obtenido de aplicar la siguiente ecuación:

$$\Delta E (\eta) = E (\text{OER a } -10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}) - E (\text{ORR a } -1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}) \quad (\text{ec. IV. 1})$$

Los valores obtenidos para los materiales Co/NrGO-800-2h y Ti/NrGO-800-2, así como para los catalizadores comerciales de Pt/C e IrO₂ se muestran en la **Figura IV. 19**. Los sobrepotenciales obtenidos reflejan que, tanto el catalizador Co/NrGO-800-2h, como el Ti/NrGO-800-2h muestran un comportamiento bifuncional mucho mejor que el obtenido por los catalizadores comerciales, ya que, en el caso del catalizador IrO₂ su baja actividad para la ORR hace que el sobrepotencial obtenido sea mucho mayor, y en el caso del catalizador de Pt/C, la baja actividad para la OER impide calcular el sobrepotencial en las mismas condiciones que el resto de composites. La comparación entre ambos composites sintetizados refleja que los mejores resultados han sido obtenidos por el *composite* Co/NrGO-800-2h.

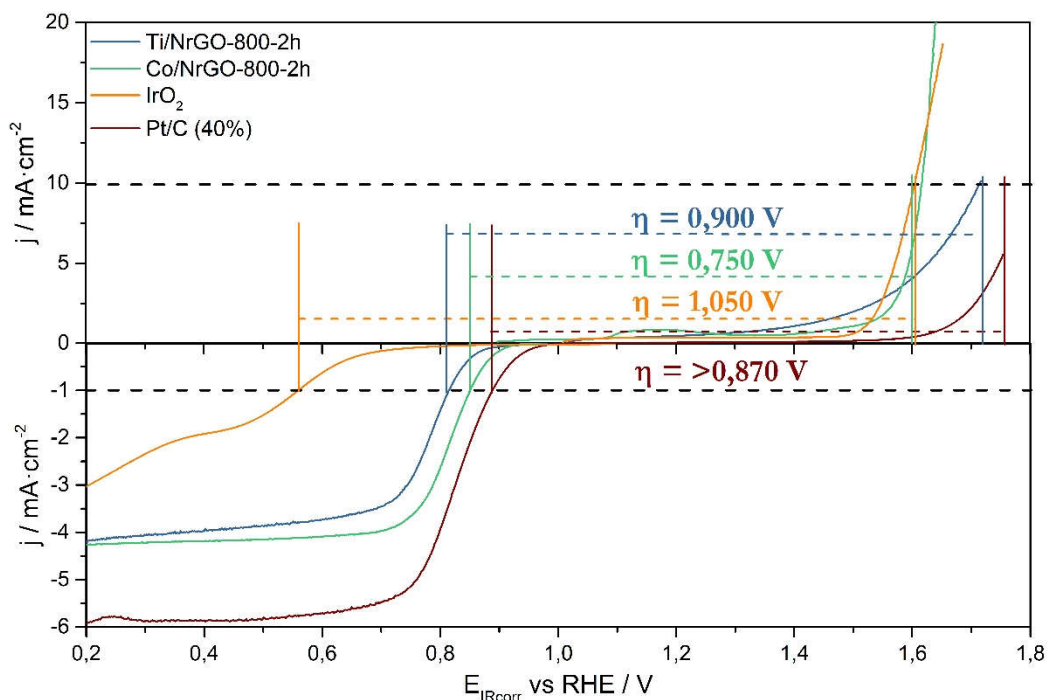


Figura IV. 19. (A) Comparación de las curvas de polarización registradas para la reacción de evolución de oxígeno y reacción de reducción de oxígeno.

Como etapa final del estudio se ha realizado el estudio de la resistencia a la degradación de estos materiales en cada una de las reacciones en estudio. La estabilidad de los materiales en la ORR se ha estudiado a través de un procedimiento de degradación acelerada por voltamperometría cíclica (**capítulo III. 5. 6**). En la **Figura IV. 20** se muestran las curvas de polarización antes y después del estudio de estabilidad de los composites y el catalizador comercial Pt/C. El análisis de la variación en el potencial a mitad de onda ($\Delta E_{1/2}$) muestra una gran resistencia a la degradación de los materiales preparados, siendo de 8 mV para el catalizador Ti/NrGO-800-2h y de 13 mV para el Co/NrGO-800-2h. Estas variaciones de potencial demuestran ser mucho más bajas que las que se obtienen con el catalizador comercial de Pt/C, con una variación de 120 mV. Por otro lado, el análisis de la corriente límite muestra una pérdida de corriente para ambos composites, siendo esta mayor en el catalizador Ti/NrGO-800-2h. Esta pérdida de corriente está asociada con una disminución del número de electrones intercambiados, por lo que se deduce que se ha producido una disminución de los sitios activos, quizás debido a una pequeña disolución del composite en el electrolito. Sin embargo, hay que destacar que el potencial de inicio de la reacción de reducción de oxígeno se mantiene constante en los composites, en comparación con el catalizador comercial que disminuye considerablemente.

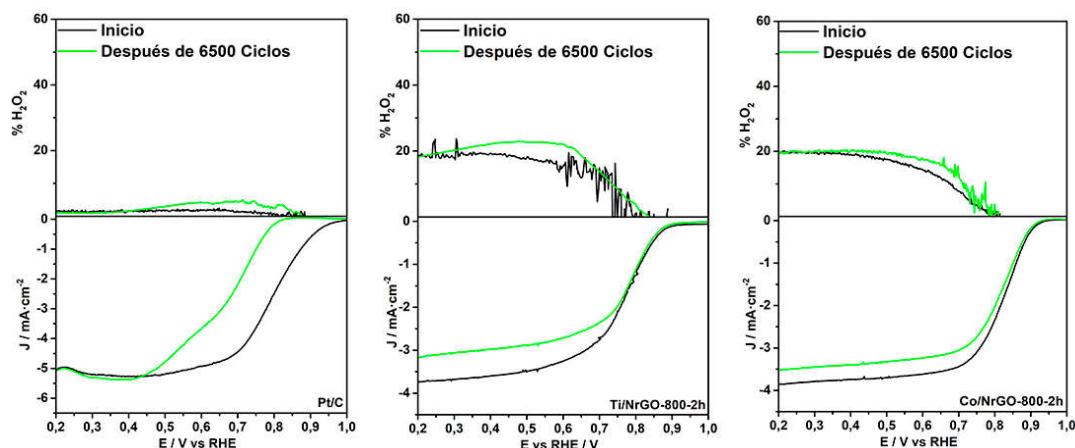


Figura IV. 20. Curvas de polarización obtenidas antes y después de la realización del estudio de degradación acelerada.

El estudio de la estabilidad de los catalizadores en la OER se llevó a cabo mediante un método cronoamperométrico, en el que se aplicaron ciclos rectangulares de $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ de corriente durante 30 segundos, seguidos de 180 segundos con una corriente de $-0,05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, con un tope de potencial o “cut off” de 1,9 V. De esta manera se estudió como evolucionaba el potencial de reacción con el tiempo. En la **Figura IV. 21** se observa una estabilidad muy pobre en el catalizador Ti/NrGO-800-2h, alcanzando el potencial límite en apenas 250 segundos. Sin embargo, el catalizador Co/NrGO-800-2h presenta una actividad muy superior, tardando más de 5000 segundos en alcanzar el potencial límite establecido.

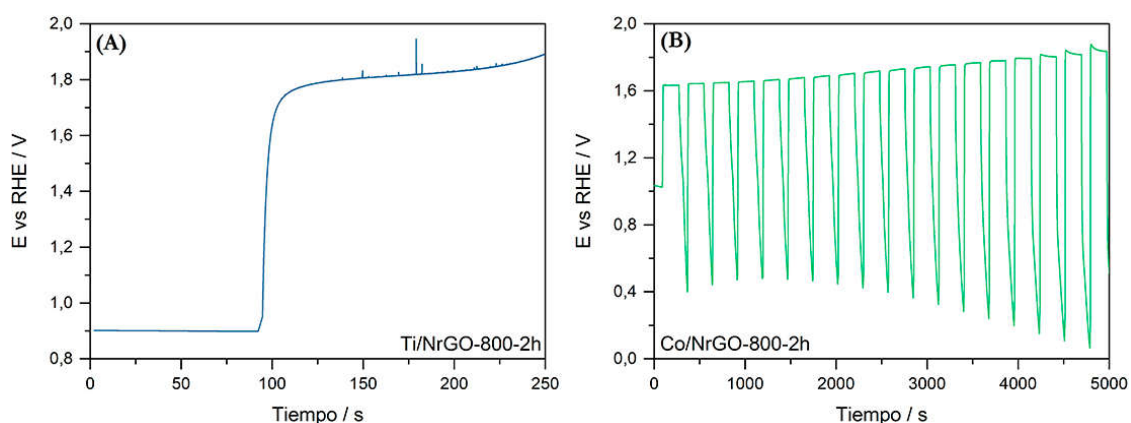


Figura IV. 21. Cronopotenciometrías realizadas para determinar la estabilidad de los catalizadores (A) Ti/NrGO-800-2h y (B) Ti/NrGO-800-2h hacia la OER.

IV. 3. Discusión de resultados.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la caracterización fisicoquímica de los composites de titanio pirolizados a 800 °C, se observa un efecto importante de la presencia de urea durante la preparación de los materiales, que afecta directamente a las estructuras de titanio obtenidas. Una vez realizado el proceso sol-gel durante 12 horas, el gel formado de especies de -Ti-O-Ti- en presencia de óxido de grafeno y urea se piroliza a 3 °C/min hasta llegar a los 800°C. A lo largo de todo el proceso la formación de las distintas especies de titanio dependerá de numerosos parámetros como la temperatura, pH, tiempo de tratamiento, concentraciones, dopantes como el nitrógeno, etc. De acuerdo con la bibliografía, la fase anatasa es la que comienza a formarse previamente, para pasar a la fase de rutilo a medida que se aumenta la temperatura. Esta fase de TiO_2 rutilo es irreversible [155]. Mirando con detalle los resultados, y comparando los composites con y sin nitrógeno tratados durante una hora (Ti/NrGO-800-1h y Ti/rGO-800-1h) se observa una proporción mucho mayor de fase rutilo en los catalizadores dopados con nitrógeno ($W_A:W_R = 8:92$), lo que indicaría que casi todo el TiO_2 formado ha ordenado su estructura en forma rutilo, tal y como cabría esperar a la temperatura de pirólisis establecida [155, 182]. Sin embargo, esto no ocurre con el catalizador sin dopar, donde la proporción de anatasa es mucho mayor ($W_A:W_R = 33:67$), lo que parecería indicar que el nitrógeno promueve la formación de la fase rutilo. El problema lo encontramos al explicar por qué aumenta la relación anatasa:rutilo con el tiempo de pirólisis en los catalizadores dopados si la fase rutilo es irreversible. Una hipótesis puede ser que al realizar el proceso en presencia de un fuente de nitrógeno, como la urea, y dado que el N es sólo un 6% mayor que el oxígeno, puede ocurrir que tenga lugar una sustitución del oxígeno por el nitrógeno, de tal forma que este establezca la red del titanio e inhiba la formación de óxidos de Ti con estructura anatasa que, a medida que aumente la temperatura, se transformarán en rutilo [183]. Esta interacción Ti-N se ha observado claramente por XPS en el catalizador Ti/NrGO-800-1h , cuya proporción ha ido disminuyendo con el tiempo de pirólisis, y dando lugar a la formación de fase anatasa a medida que el nitrógeno se iba evaporando. Las concentraciones de nitrógeno detectadas tanto por análisis elemental como por análisis superficial de todos los composites, confirmarían esta hipótesis. Este fenómeno, por el contrario, no ocurre en el caso del material Ti/rGO-800-1h , donde la ausencia de N estaría haciendo que las cadenas -Ti-O-Ti- se formen correctamente, dando lugar primero a una estructura anatasa, que evoluciona con el aumento de la temperatura hacia la fase rutilo.

Los resultados de actividad obtenidos frente a la ORR muestran una mejora sustancial del rendimiento catalítico en aquellos catalizadores en los que el grafeno se encuentra dopado con nitrógeno. Sin embargo, se ha observado que el incremento del de pirólisis no afecta sustancialmente a la actividad de estos materiales. Este comportamiento puede deberse a varias razones. Por un lado, son varios los autores que reportan que la presencia de especies de Ti^{3+} , iguales a las detectadas por XPS, podrían estar detrás de una mejora de la actividad catalítica hacia la ORR, debido a la formación de vacantes de oxígeno (V_o) [184, 185]. Esto explicaría la buena actividad mostrada por los catalizadores Ti/NrGO-800-1h y Ti/NrGO-800-2h, aunque destaca la ausencia de especies en el catalizador Ti/NrGO-800-3h, a pesar de tener un comportamiento similar. Por otra parte, la presencia de componentes de nitrógeno asociadas al dopado de la estructura del C está ampliamente reportadas como especies activas para la ORR, sobre todo, las componentes de N-piridínicas [129, 186]. Por lo que, la gran cantidad de este tipo de especies que presentan los *composites* Ti/NrGO, podría explicar el aumento de la actividad de éstos frente al catalizador Ti/rGO-800-1h. De esta manera, podemos encontrar que los tres catalizadores basados en Ti/NrGO presentan un comportamiento similar, a pesar de sus diferencias. Es importante destacar, que hasta dónde llega nuestro conocimiento, la actividad hacia la ORR en medio alcalino observada en los composites de titanio dopados con nitrógeno, es una de las mejores encontradas en la literatura utilizando como metal no noble el titanio [184, 185].

En el caso de la actividad hacia la OER se ha visto, por un lado, que el material NrGO-800-1h presenta una actividad mucho menor que el Ti/rGO-800-1h, lo que indica que la formación de sitios activos de Ti tiene un papel importante en la formación de sitios activos para esta reacción. Estos sitios activos pueden ser debidos a diversos factores. Por un lado, la formación de especies de Ti^{3+} podría dar lugar a una mejora de la actividad, dado que facilitaría la adsorción de moléculas de agua en la superficie del material [184]. Mientras que, otros trabajos asociarían un mejor rendimiento catalítico a una distribución equitativa de fases anatasa y rutilo de TiO_2 [149]. Además, aunque el material basado en grafeno dopado con nitrógeno sin Ti ha demostrado una baja actividad hacia la OER, en la literatura se han encontrado diversos trabajos que asocian la presencia de especies de C-N con un mejor rendimiento catalítico [187, 188]. En este trabajo se ha visto que el material Ti/rGO-800-1h presenta una distribución de fases anatasa:rutilo más equitativa que en el caso de los materiales basados en Ti/NrGO, sin embargo, presenta una actividad menor. Por tanto, se puede deducir que la presencia de Ti^{3+} en combinación con las especies de C-N daría lugar a la

formación de un mayor número de sitios activos para la OER. En el caso de la comparación entre los distintos *composites* de Ti/NrGO preparados a distintos tiempos de pirólisis, se observa una ligera influencia en la distribución de fases anatasa:rutilo, donde los catalizadores pirolizados durante 2 y 3 horas presenten una actividad algo superior al de 1 h. Sin embargo, la ausencia de Ti^{3+} en el *composite* Ti/NrGO-800-3h hace que éste posea una actividad menor que el Ti/NrGO-800-2h. Por todo esto, se ha deducido, que el mejor catalizador de esta serie es el Ti/NrGO-800-2h.

La sustitución del Ti por Co en la mezcla precursora ha permitido la obtención de un *composite* basado en la combinación de grafeno dopado con nitrógeno con óxidos de cobalto, que ha demostrado buenas propiedades como electrocatalizador para la ORR y la OER. Por un lado, se ha podido observar que el uso de Co mejora significativamente los parámetros electrocinéticos en comparación con los obtenidos por el catalizador Ti/NrGO-800-2h, obteniendo un valor más alto de j_k , j_{lim} , E_{ini} y $E_{1/2}$. Sin embargo, cabe destacar un aumento en el porcentaje de peróxido de hidrógeno, lo que indicaría un menor rendimiento global. En el caso de la OER, el Co/NrGO-800-2h es claramente superior al catalizador Ti/NrGO-800-2h, y muy similar a la del IrO_2 comercial.

Este incremento de la actividad es principalmente debido a las buenas propiedades de los óxidos de Co como electrocatalizadores para la ORR y OER en medio alcalino, hecho que ha sido ampliamente reportado en la literatura [57]. Aunque la fase cristalina mayoritaria en el Co/NrGO-800-2h es el Co metálico, la presencia de óxidos de Co se ha podido confirmar a partir de los análisis realizados por Raman y XPS, hecho que apoyaría esta teoría. Además, son varios los autores que reportan que la interacción entre el Co y el N como agente dopante en estructuras de C da lugar a la formación de sitios activos para estas reacciones [178, 180, 189]. Por lo que, aunque no se ha podido demostrar dicha interacción a partir de las técnicas de caracterización empleadas, no se descarta que una interacción de este tipo esté detrás de la actividad mostrada por el catalizador Co/NrGO-800-2h.

En base a los estudios de estabilidad, se puede deducir que los sitios activos hacia la ORR creados tanto en el material Ti/NrGO-800-2h, como en el Co/NrGO-800-2h, presentan una estabilidad superior al catalizador comercial de Pt/C. Sin embargo, los sitios activos formados en el catalizador Ti/NrGO-800-2h presentan una estabilidad muy inferior a la obtenida por el catalizador Co/NrGO-800-2h en el caso de la OER.

IV. 4. Conclusiones.

Los resultados obtenidos en la primera parte de este capítulo confirman que el método de síntesis sol-gel diseñado permite la obtención de *composites* basados en grafeno dopado con nitrógeno y modificado con partículas de Ti activos en la ORR y, aunque en menor medida, en la OER en medio alcalino. Así mismo, mediante la preparación de composites en ausencia de N y de Ti se ha demostrado la importancia del efecto sinérgico que se produce entre ambos elementos en la actividad de los catalizadores. El uso de urea como fuente de nitrógeno para el dopado de la red grafénica con nitrógeno ha conseguido introducir una buena cantidad de nitrógeno en la estructura del grafeno.

El estudio de la actividad electroquímica frente a la ORR, ha demostrado que los composites dopados con nitrógeno y modificados con Ti son los más activos, con potenciales de inicio de reacción similares entre sí y superiores a las obtenidas por los composites NrGO-800-1h y Ti/rGO-800-1h, así como, valores más altos de E_{ini} y $E_{1/2}$. Así mismo, se ha podido comprobar que estos materiales presentan un comportamiento catalítico superior a otros materiales reportados en la literatura con similares características. Por otra parte, el estudio de la actividad de los composites frente a la OER ha revelado una actividad muy baja de estos materiales, en comparación con el catalizador de IrO_2 , siendo el catalizador Ti/NrGO-800-2h el que ha presentado la densidad de corriente más alta.

Se ha podido confirmar la reproducibilidad del método de síntesis al variar el precursor metálico de Ti por el de Co, permitiendo obtener materiales basados en grafenos dopados con nitrógeno con partículas metálicas a partir de precursores distintos al n-butóxido de Ti (IV), aunque estos no sean capaces de realizar la reacción sol-gel, como es el caso del Co. El estudio comparativo de los catalizadores Ti/NrGO-800-2h y Co/NrGO-800-2h ha demostrado que la actividad catalítica como material bifuncional es mucho más alta en el catalizador Co/NrGO-800-2h.

IV. 5. Summary.

The aim of this chapter is the design of a new synthesis method based on the sol-gel method for the obtention of *composites* made of mixed nitrogen-doped graphene with Ti or Co oxides as bifunctional catalysts for the ORR and OER in alkaline medium. Catalysts have been characterised employing different physicochemical techniques and a three-electrode system for the electrochemical characterisation.

The *composites* synthesis starts with the preparation of a precursor mixture based on graphene oxide, urea and a metallic precursor, as can be seen in the route outlined in the chapter III. 3. In the first part of the chapter, monometallic Ti *composites* have been prepared by pyrolyzing the above mixture at 800 °C at different duration times (1h, 2h and 3h). In addition, two reference materials have been prepared at the same temperature and 1h of treatment, one of nitrogen doped-graphene without Ti and one with graphene modified with Ti without urea. These *composites* have been labelled as Ti/NrGO-800-1h, Ti/NrGO-800-2h, Ti/NrGO-800-3h, NrGO-800-1h y Ti/rGO-800-1h, respectively.

Physico-chemical characterisation have shown a very similar chemical composition in those materials modified with metals, where the metal amount represents around 20 – 30 wt.%. The nitrogen has been successfully incorporated into titanium composites, but decreases with pyrolysis time. The mains crystalline phases detected by XRD are related with the presence of reduced graphene and TiO₂ with anatase and rutile structures, which have also been confirmed by Raman spectroscopy. Analysing the graphene Raman D and G bands can be concluded that all synthesized catalysts have a smaller number of oxygenated groups between graphene sheets than the original graphene oxide. Nevertheless, synthesized *composites* show I_D/I_G values very similar than the original GO, which demonstrate that these catalysts have a great number of defects in their structures, probably associated to the incorporation of N to the graphene structure. The I_D/I_G value decreases with the increasing of the pyrolysis time like the nitrogen amount in Ti based *composites*.

The nature of surface species (N, Ti) of the composites has been investigated by XPS analysis. The deconvolution of N 1s orbital band have shown 4 main peaks in all *composites* related to the presence of N-pyridinic, N-pyrrolic, N-quaternary and NO_x species. In addition, Ti/NrGO-800-1h and Ti/NrGO-800-2h *composites* have exhibited one additional band at 396 eV which is related to the formation of Ti-N species. By deconvoluting Ti 2p orbital, Ti⁴⁺ oxides of TiO₂ are determined. Furthermore, as shown N 1s band, Ti/NrGO-

800-1h and Ti/NrGO-800-2h display an additional band at 457 and 462,7 eV which can be assigned to Ti-N species and mixed oxides of Ti^{3+} . The survey spectra of XPS measures have been employed to determine the surface composition of *composites*. Results demonstrate that N composition is very similar than determined by ICP-OES, meanwhile, Ti and Co composition are a little bit lower in surface than bulk. It emphasises the increasing value of Ti/N relationship with the pyrolysis time. These results suggest an interaction between Ti and N at low pyrolysis times which decreases the amount of TiO_2 anatase structure.

Electrochemical characterization has been carried out using the three electrodes system described in chapter III. In order to determine the activity towards ORR, a linear sweep voltammetry method have been used between 1,0 and 0,05 V vs RHE with a scan rate of 0,005 V/s, using NaOH 0,1 M as electrolyte. All synthetized catalysts have shown proportional increasing of current density with electrode speed rate. Taking different values of current density and rpm on the mixed control region of voltammogram, and applying K-L equation has been possible to calculate K-L diagrams which is possible to compare the activity of material comparing the $1/j_k$ values (intercept) and determine the value of transferred electrons. Comparing all Ti-based composites can be demonstrated that the combination of graphene doped with Ti oxide nanoparticles have achieved much better electrocatalytic performance than NrGO-800-1h and Ti/rGO-800-1h which don't fulfil the K-L conditions for calculate j_k values. The onset potential (E_{ini}) and half wave potential ($E_{1/2}$) obtained by the composites is very similar in all nitrogen doped graphene-based catalysts. Ti/NrGO catalysts have obtained a good performance compared with similar catalysts reported on literature.

Activity towards OER have been performed by linear sweep voltammetry between 1,0 and 1,8 V vs RHE in NaOH 0,1 M, using 0,01 V/s as scan rate and 1600 rpm as rotating electrode rate. NrGO-800-1h *composite* prepared as reference has showed a very low current which indicates that haven't any activity towards OER. Ti-based catalysts have shown higher current than NrGO-800-1h composite, confirming that addition of Ti increase the catalytic performance of materials. Ti/NrGO-800-2h catalyst has showed the highest current density followed by Ti/NrGO-800-3h, meanwhile Ti/NrGO-800-1h and Ti/rGO-800-1h catalysts maintain similar behaviour. This fact remarks the influence on pyrolysis time in the catalytic performance of synthetized materials. This conclusion is confirmed by analysing the overpotential (η) calculated at 5 and 10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, where Ti/NrGO-800-2h catalyst is the one which presents lower values.

Therefore, according to ORR and OER results, it is determined that Ti/NrGO-800-2h catalyst is the one which present the best bifunctional performance.

In the second part of the chapter, the metal effect has been investigated. Co-based material has been prepared using similar synthesis conditions used to obtain the best bifunctional Ti catalyst. Both catalysts, Ti/NrGO-800-2h and Co/NrGO-800-2h, have been structurally and electrochemically compared.

Both composites have similar metal and nitrogen loading, and Co/NrGO-800-2h shows crystallographic peaks that correspond to cubic face centered metallic Co structure. In order to compare the morphology TEM and SEM techniques have been used. SEM images show a good distribution of metallic particles over and inside the graphene sheets in both composites. However, TEM images reveal higher and more heterogenous particle size distribution in Co/NrGO-800-2h composite (20-100 nm) compare to Ti/NrGO-800-2h, with an average particle size of 7 nm.

According to the electrochemical characterization, Co *composite* have shown better ORR performance than Ti *composite* with higher value of j_k , onset potential and transferred electrons. In addition, Co/NrGO-800-2h has shown good values of j_{lim} , very similar than Pt/C (40 wt. %) commercial catalyst. On the other hand, Co/NrGO-800-2h catalyst has shown a very good performance towards OER. By comparing the current density at an overpotential of $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ with Ti/NrGO-800-2h catalyst, a considerable decrease of the overpotential of 110 mV has been observed, which is the same obtained by IrO_2 commercial catalyst.

To study the electrochemical stability of both composites, two different accelerated durability tests were performed. For the ORR, stability studies have been carried out by potential cycling between 0.4 and 0.9 V vs RHE in O_2 saturated 0.1M NaOH electrolyte for 6500 cycles at a scan rate of $0.2 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$. The half wave potential decay ($\Delta E_{1/2}$) obtained by analysing the ORR before and after the potential cycling procedure is found to be 8mV and 13 mV for Ti/NrGO and Co/NrGO composites, respectively. Thus, the degradation in the composites is much less prominent than in the Pt/C catalyst (120 mV). In addition, an OER stability method have been performed by a chronopotentiometric measurement with rectangular cycles at 5 mA cm^{-2} for 180 s followed by $-0,1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ during 30 s, with a cut-off potential of 1.9 V vs. RHE. Co/NrGO-800-2h sustains 18 cycles prior to reaching the cut-off potential (1.9 V vs. RHE) in the evolution region. Therefore, the stability of the

composite is significantly improved by using cobalt in the composite. However, Ti/NrGO reaches the cut-off in the first charge-discharge cycle, which means that Ti composite is not stable enough under comparable oxygen production rate.

Therefore, it can be concluded that catalysts which have obtained the best electrochemical behaviour to both reactions have been Ti/NrGO-800-2h, from Ti-based *composites*, and Co/NrGO-800-2h. The bifunctional efficiency rate has been determined by the difference between the protentional obtained at $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ for the OER and $-1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ on the ORR. Result show that composites have lower overpotential than commercial catalysts, which indicates a better performance. The best bifunctional efficiency rate has been obtained by Co/NrGO-800-2h.

In conclusion, cobalt and titanium N-doped graphene composites have been synthesized by a one-step procedure through the reaction of graphene oxide, urea and metal precursor. Electrochemical measurements have shown that the N-doped graphene composites create active sites for the ORR and OER in alkaline environment. Bifunctional efficient rate and stability studies on Ti/NrGO-800-2h and Co/NrGO-800-2h, have confirmed the good behaviour of synthesized *composites* in comparison with Pt/C (40 %) and IrO₂ commercial catalysts. Finally, Co/NrGO bifunctional composite offers an excellent combination of high activity and long-term performance durability.

**Capítulo V: Composites bimetálicos
de grafeno dopado con nitrógeno:
Estudio del efecto combinado del Ti y
el Co.**

El método de síntesis diseñado en el capítulo anterior demostró ser adecuado para la obtención de materiales basados en grafeno reducido dopado con nitrógeno y su modificación con nanopartículas de titanio o cobalto. En este capítulo se va a realizar el estudio del efecto combinado de las nanopartículas de titanio y cobalto en un mismo composite. Se estudiará el efecto que ejerce la temperatura de pirólisis y el tiempo de tratamiento a distintas temperaturas en las propiedades fisicoquímicas y electroquímicas de los catalizadores bimetálicos.

V. 1. Efecto del tiempo y la temperatura de pirólisis en las propiedades fisicoquímicas de las fases Ti-Co.

Para el estudio del efecto combinado de las nanopartículas de Ti y Co, se utilizará el método de síntesis sol-gel descrito en el capítulo III. 3. 2, y se estudiará el efecto de la temperatura final de pirólisis de la mezcla (700 y 800 °C) y el tiempo de tratamiento a cada temperatura (1, 2 y 3 h).

V. 1. 1. Composites bimetálicos pirolizados a 800 °C.

En este apartado se muestran los resultados obtenidos pirolizando la mezcla precursora a 800 °C durante 1, 2 y 3 h, cuyos composites obtenidos se han etiquetado como TiCo/NrGO-800-1h, TiCo/NrGO-800-2h y TiCo/NrGO-800-3h, respectivamente. Así mismo, con el fin de estudiar la influencia de los dos metales en el catalizador, se van a comparar los resultados con las muestras Co/NrGO-800-2h y Ti/NrGO-800-2h estudiados en el capítulo anterior.

La composición en peso de los distintos materiales preparados obtenida mediante ICP y análisis elemental se detalla en la **Tabla V. 1**:

Tabla V. 1. Composición elemental en peso obtenida por las técnicas de Análisis Elemental e ICP.

Catalizador	C (%)	N (%)	Ti (%)	Co (%)
TiCo/NrGO-800-1h	36	5	12	23
TiCo/NrGO-800-2h	37	4	12	27
TiCo/NrGO-800-3h	36	13	17	16
Ti/NrGO-800-2h	54	7	22	-
Co/NrGO-800-2h	60	8	-	25

El contenido metálico total de los catalizadores bimetálicos varía entre el 33 y el 39%, siendo algo mayor en los catalizadores pirolizados durante 1 y 2 horas. Este contenido metálico confirma que el método de síntesis empleado es capaz de introducir en el catalizador una cantidad de metales cercana al 40 % en peso. Sin embargo, el porcentaje metálico de Ti y Co por separado no es homogéneo, y se observa una importante diferencia entre los catalizadores pirolizados durante 1 y 2h con el catalizador pirolizado durante 3h. Los primeros presentan un contenido en Ti del 12%, que aumenta al 17% en el de 3h. El caso contrario ocurre con el contenido de cobalto, donde se observa una disminución del Co de los pirolizados a 1 y 2 horas (23 y 27%, respectivamente) a un contenido del 16% en el catalizador pirolizado durante 3h.

El análisis del contenido en nitrógeno ha revelado la correcta introducción de este heteroátomo en los materiales. En los catalizadores TiCo/NrGO-800-1 y 2h dicho contenido es muy similar, cercano al 5%, mientras que un aumento del tiempo de tratamiento a 3 horas produce un incremento significativo de nitrógeno incorporado hasta llegar al 13%. Finalmente, cabe destacar la gran reproducibilidad del contenido en carbono, siendo prácticamente el mismo en todos los materiales preparados, que indica que se ha conseguido satisfactoriamente la obtención de materiales con una relación 1:1 en contenido en peso de carbono y metal.

El análisis de las fases cristalinas presentes en los materiales mediante XRD (**Figura V. 1**) muestra la presencia del pico de difracción (200) del carbono grafítico a $26,5^\circ$, así como, la ausencia del pico a $10,8^\circ$ correspondiente al óxido de grafito, confirmándose la reducción del óxido de grafeno tal y como ocurría en los catalizadores monometálicos estudiados en el capítulo IV [134]. En la **Figura V. 1** se muestran adicionalmente los difractogramas de rayos-X correspondientes a los catalizadores Ti/NrGO-800-2h y Co/NrGO-800-2h, utilizados como referencias. Esta comparación ha revelado que las principales fases cristalinas de titanio presentes en los materiales bimetálicos son las mismas que se encontraron en el catalizador Ti/NrGO-800-2h, correspondientes a los planos cristalinos del TiO_2 anatasa (JCPDS No. 21-1272) y del TiO_2 rutilo (JCPDS No. 89-4202) [134, 135, 151-153]. Además destaca una serie de picos de difracción adicionales en el difractograma del TiCo/NrGO-800-3h a $36,7^\circ$, $42,7^\circ$ y 62° , y que se corresponden a los planos (111), (200) y (220) del TiN con estructura osbornita (JCPDS No. 38-1420) [117, 190, 191]. La presencia de esta fase podría explicar el aumento del contenido en nitrógeno reflejado en los resultados obtenidos por análisis elemental. También se confirma la presencia de los planos cristalinos del cobalto metálico

(JCPDS No. 15-0806) en todos los bimetálicos, al igual que ocurría en el catalizador Co/NrGO-800-2h [178].

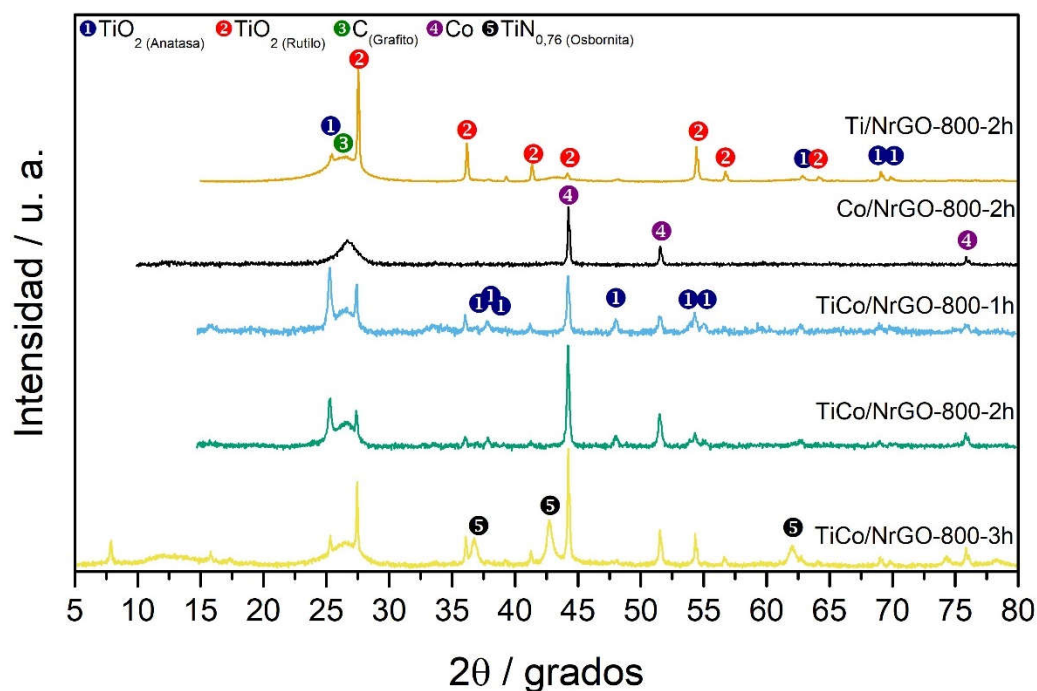


Figura V. 1. Fases cristalinas obtenidas por análisis mediante XRD.

Para la determinación del tamaño de los principales dominios cristalinos se han utilizado los planos (211) y (001) del TiO_2 anatasa y rutilo respectivamente, (002) del C, (111) del Co y (200) del TiN. Los resultados obtenidos para cada uno de los materiales preparados se muestran en la **Tabla V. 2**:

Tabla V. 2. Parámetros estructurales obtenidos mediante XRD.

Catalizador	Co (nm)	TiO ₂ (ana) (nm)	TiO ₂ (rut) (nm)	TiN (nm)	C (nm)	Capas Grafeno	W _A :W _R
TiCo/NrGO-800-1h	36	24	37	-	6	17	38:62
TiCo/NrGO-800-2h	36	20	21	-	7	20	47:53
TiCo/NrGO-800-3h	41	16	52	15	4	13	14:86
Ti/NrGO-800-2h	-	44	17	-	3	10	12:88
Co/NrGO-800-2h	41	-	-	-	5	15	-

En los catalizadores bimetálicos, los dominios cristalinos de Co muestran el mismo tamaño en los materiales pirolizados durante 1 y 2 horas (36 nm), siendo éstos de un tamaño

ligeramente inferior al obtenido en el catalizador monometálico Co/NrGO-800-2h y en el catalizador bimetálico pirolizado durante 3 h (41 nm). En el caso de los dominios cristalinos de las fases de titanio se observan algunas variaciones. En primer lugar, atendiendo a la fase anatasa se puede ver cómo, al contrario que lo ocurrido en los catalizadores monometálicos de Ti, esta fase no muestra una tendencia clara con el aumento del tiempo de pirólisis, lo que parece indicar que la presencia de Co afecta a la distribución de bandas de Ti. Teniendo en cuenta las fracciones molares de las fases cristalinas de óxido de titanio (**Tabla V. 2**) donde, a pesar de que en todos los casos la estructura rutilo del TiO_2 está favorecida, se observa un aumento de la fracción de anatasa con respecto a los composites de monometálicos de Ti, pero que disminuye a la 3 horas de pirólisis. En cuanto al cálculo del número de capas gráficas, se puede ver que los resultados en todos los casos son muy similares a los obtenidos para los materiales monometálicos estudiados en el capítulo anterior.

A fin de entender mejor la estructura de los materiales, se ha llevado a cabo su caracterización mediante espectroscopía Raman. En la **Figura V. 2 – A** se muestran los espectros Raman de los catalizadores monometálicos y bimetálicos en una ventana de entre 100 y 1000 cm^{-1} . A diferencia de lo que se observa en los monometálicos, los catalizadores bimetálicos presentan estructuras bastante heterogéneas, por lo que se han registrado espectros Raman en distintas zonas del catalizador. Se analizaron los espectros en distintos puntos de la muestra para determinar el grado de homogeneidad del catalizador. A diferencia de lo que se observa en los monometálicos, los catalizadores bimetálicos presentan estructuras bastante heterogéneas, por lo que en la **Figura IV. 2** se muestran espectros Raman en distintas zonas de cada *composite* bimetálico. Teniendo en cuenta las bandas Raman características del óxido de titanio anatasa (145, 195, 395, 510 y 630 cm^{-1}) y del óxido de titanio rutilo (270, 410 y 610 cm^{-1}) se puede observar como la banda a 145 cm^{-1} más intensa de la fase anatasa aparece en la mayoría de los espectros correspondientes a los *composites* bimetálicos, mientras que sólo en el caso de catalizador TiCo/NrGO-800-1h pueden verse claramente los espectros característicos de la fase rutilo en uno de los espectros registrados. En general, los composites bimetálicos muestran mezclas de las fases anatasa y rutilo en su estructura, y depende del punto local donde se incide con el láser Raman, por lo que no es posible realizar una estimación cuantitativa de fases de titanio predominantes en cada *composite* mediante espectroscopía Raman.

Por otro lado, las bandas Raman que no pertenecen a ninguna de estas fases de titanio anatasa y rutilo parecen estar directamente relacionadas con óxidos de cobalto. Especialmente

intensa es la banda Raman a 685 cm^{-1} que se observa en la mayoría de los espectros de los catalizadores bimetálicos pirolizados a 1 y 2h, y en algunos espectros se observa menos intensa y acompañada por la banda a 476 cm^{-1} como ocurre en el composite de cobalto o en alguno de los espectros recogidos en el composite TiCo/NrGO-800-2h. En la figura se ha añadido también el espectro Raman de la espinela de cobalto comercial Co_3O_4 como referencia. De acuerdo con la bibliografía las bandas Raman de la espinela de cobalto están asignadas a los modos A1g (689 cm^{-1}); F2g (619 cm^{-1} , y 519 cm^{-1}) y Eg (481 cm^{-1}) [192]. La banda de alta frecuencia, A1g, se ha asignado a una vibración determinada en gran medida por los cationes octaédricos de la espinela normal, mientras que los modos F2g (519 cm^{-1}) y Eg combinan la vibración de los sitios tetraédricos y octaédricos.

La inserción de otro metal en la red de la espinela puede alterar significativamente las frecuencias de vibración observadas. Esto ya se ha visto con otros metales como con el Fe, donde en el rango en el que se mantiene la estructura normal de la espinela, los picos Raman pueden desplazarse sustancialmente hacia frecuencias más bajas, ensancharse y volverse asimétricos, como ocurre en uno de los espectros Raman recogidos en el composite bimetálico pirolizado dos horas [192]. Aunque estas estructuras no se han detectado por XRD, probablemente por ser incipientes con tamaños de partículas pequeños, no puede descartarse que tenga lugar alguna reacción de estado sólido entre óxidos de cobalto y de titanio.

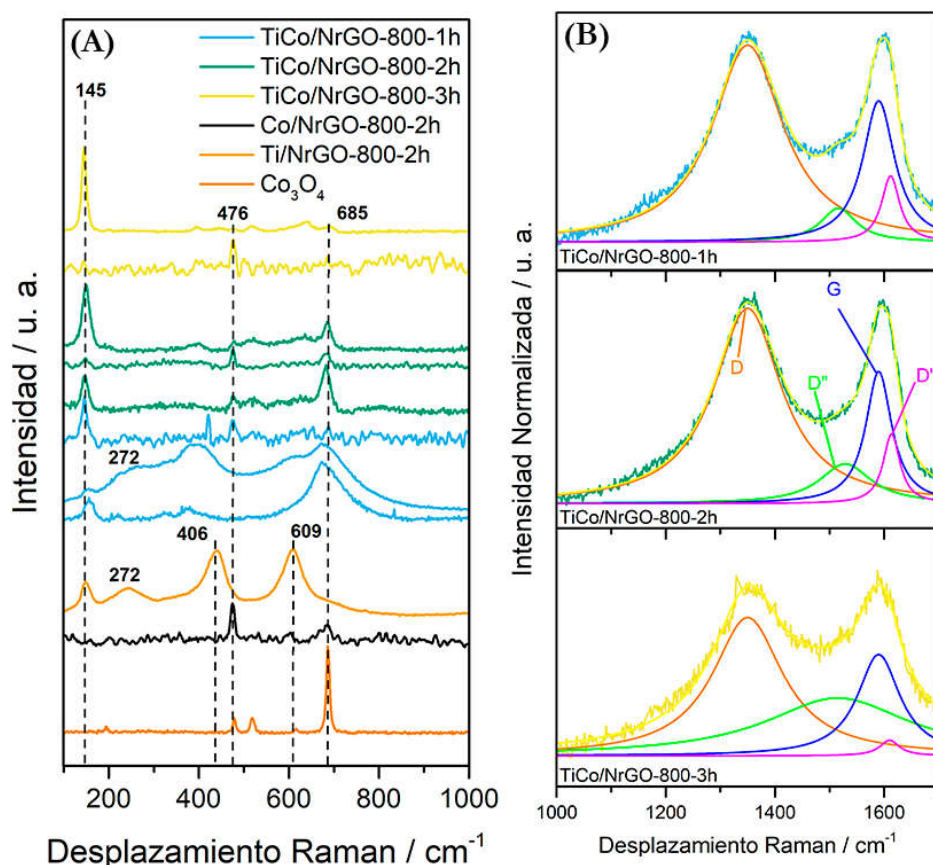


Figura V. 2. (A) Espectros Raman en la zona de baja energía de los materiales bimetalícos sintetizados, registrando distintos puntos locales en cada *composite*, comparados con los catalizadores monometalícos Co/NrGO-800-2h, Ti/NrGO-800-2h y una muestra comercial de Co₃O₄. (B) Espectros Raman de las bandas D y G del grafeno de los materiales sintetizados.

El estudio de las bandas D y G del grafeno se muestra en la **Figura V. 2 – B**, junto con la deconvolución de ambas bandas (D, D', G y D'') [161-166]. La primera diferencia que se puede observar entre estos materiales es una disminución de la banda D' a medida que aumenta el tiempo de pirólisis, lo cual confirma una disminución de los grupos oxigenados intercalados entre las capas grafénicas [161, 165, 166]. En los materiales TiCo/NrGO-800-1h y TiCo/NrGO-800-2h se observa una relación de intensidades entre las bandas D y D'' muy similar, la cual indica que la mayoría de los defectos se encuentran “en plano”, en el interior de la red bidimensional de grafeno, mientras que, en el material TiCo/NrGO-800-3h se puede observar un aumento de la banda D'' con respecto a la banda D, que indica un mayor número de defectos intersticiales de naturaleza distinta a los de la banda D [161, 167]. Los valores de I_D/I_G (**Tabla V. 3**) indican un grado de grafitización muy parecido en los materiales pirolizados durante 1 y 3 horas, hecho que coincide con la similitud en el número de capas calculado mediante XRD, mientras que, para el material pirolizado durante 2 horas,

se produce un aumento del índice I_D/I_G que indica que el número de defectos en la estructura de este material es mayor [129, 168].

Tabla V. 3. Desplazamientos Raman (cm^{-1}) de las bandas resultantes del análisis de las bandas D y G.

Composite	G	D	D'	D''	I_D/I_G
TiCo/NrGO-800-1h	1590	1350	1610	1515	1,14
TiCo/NrGO-800-2h	1590	1350	1608	1520	1,26
TiCo/NrGO-800-3h	1590	1350	1609	1515	1,1

El estudio de la química superficial de los materiales mediante XPS se muestra en la **Figura V. 3**. En la columna de la izquierda, el espectro de alta resolución del orbital N 1s de los materiales sintetizados muestra la influencia que ejerce el tiempo de pirólisis en las funcionalidades del nitrógeno. En los tres composites se puede observar la presencia de 4 bandas a 398,4, 399,7, 402 y 404,0 eV, correspondientes a las formas N-piridinica, N-pirrólica, N-grafítica y óxidos de nitrógeno respectivamente [88, 129, 168, 169]. Así mismo, también se puede observar en el composite TiCo/NrGO-800-3h la banda a 356,5 eV, correspondiente a la interacción del nitrógeno con un metal, probablemente debidas a la presencia del TiN observado por XRD.

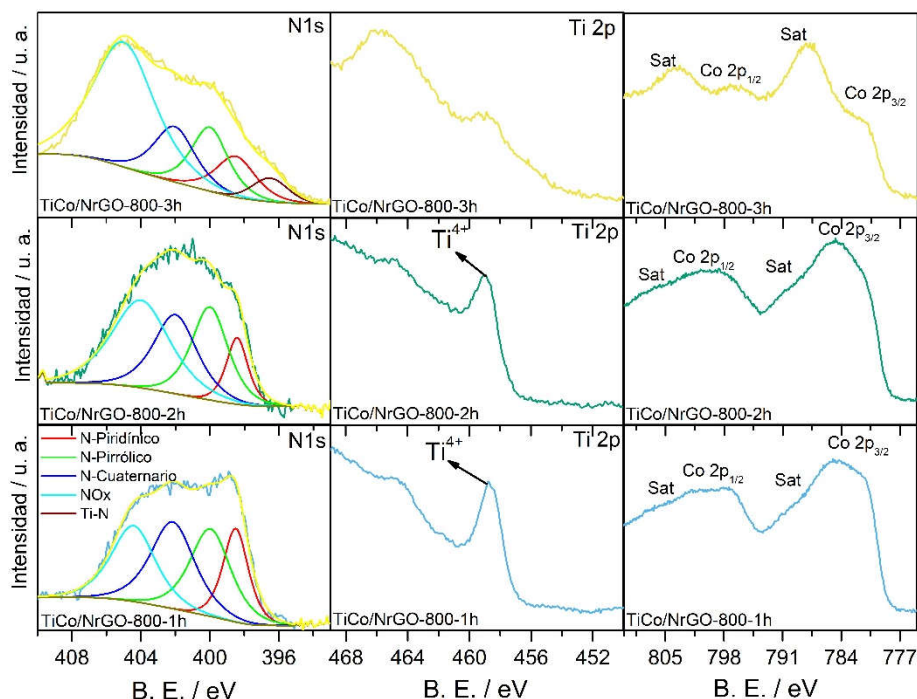


Figura V. 3. Espectros de alta resolución de los orbitales N 1s, Ti 2p y Co 2p de los materiales TiCo/NrGO-800-1, TiCo/NrGO-800-2h y TiCo/NrGO-800-3h.

Los porcentajes atómicos de cada especie de N, Co y Ti se muestran en la **Tabla V. 4**. En ella, se puede observar cómo las componentes de N-piridínico tienden a disminuir con el aumento del tiempo de pirólisis, mientras que el pirrólico tiende a aumentar. En el caso del C – N grafítico, se puede observar cómo apenas cambia su distribución entre 1 y 2 horas de pirólisis, mientras que, a 3 horas este tipo de especies disminuyen significativamente. Por otra parte, las especies NO_x representan una gran porción del total de especies de nitrógeno encontrados en todos los composites, siendo mayor este porcentaje a medida que aumenta el tiempo de pirólisis. En base a estos resultados se puede deducir que en torno al 50 – 65 % del nitrógeno superficial se encuentra ligado a la estructura del grafeno formando especies C – N. En la **Tabla V. 5** se muestra el porcentaje en peso de N superficial, obtenido a partir del análisis del espectro completo XPS de la muestra, el cual revela que la distribución de nitrógeno en superficie es muy similar al obtenido por ICP – OES para el seno de la muestra.

Tabla V. 4. Posición de los picos y contribución relativa de cada uno de las componentes determinadas por XPS.

Material	BE (eV) N 1s	BE (eV) Ti 2p	BE (eV) Co 2p
TiCo/NrGO-800-1h	398,4 (17%) 399,7 (20%) 401,6 (28%) 404,0 (35%)	458,6 (100%)	-
TiCo/NrGO-800-2h	398,4 (11%) 399,7 (26%) 401,6 (26%) 404,0 (38%)	458,6 (100%)	-
TiCo/NrGO-800-3h	396,5 (5%) 398,8 (11%) 400,7 (16%) 402,0 (15%) 405,0 (52%)	-	-
Ti/NrGO-800-2h	396,8 (13%) 398,3 (29%) 399,5 (23%) 400,8 (22%) 402,0 (13%)	457,1 (19%) 459,2 (81%)	-
Co/NrGO-800-2h	398,3 (34%) 399,3 (28%) 401,1 (26%) 403,8 (12%)	-	780,8 (64 %) 783,6 (36%)

El análisis de los espectros de alta resolución de los orbitales Ti 2p y Co 2p se muestran en las columnas central y derecha de la **Figura V. 3**, respectivamente. En el caso del orbital Ti 2p, la distorsión en el espectro hace muy complicado su deconvolución. Sin embargo, en los materiales pirolizados durante 1 y 2 horas, el pico Ti 2p-3/2 a 458,8 eV podría confirmar la

presencia de óxidos de Ti^{4+} correspondientes al TiO_2 [171, 193]. Mientras que, en el composite pirolizado durante 3h, no ha sido posible determinar con exactitud la naturaleza de las especies de Ti, distinguiéndose un pico de baja intensidad a energías de ligadura de 459 eV que presenta un hombro a 456,0 eV aproximadamente, y que podrían estar asociados a la presencia de especies de Ti^{4+} y $\text{Ti} - \text{N}$, respectivamente [62, 117, 193]. En la banda correspondiente al orbital Co 2p (columna derecha de la **Figura V. 3**), para el *composite* $\text{TiCo/NrGO} - 800 - 1\text{h}$, se pueden observar dos picos principales correspondientes a la banda $\text{Co } 2p - 3/2$ y $\text{Co } 2p - 1/2$, respectivamente [67, 180, 181]. Sin embargo, la forma de la banda 3/2, impide diferenciar correctamente la contribución de las especies de cobalto de las bandas satélite, por lo que no se ha podido realizar la determinación de las especies de cobalto. Este fenómeno se acentúa a medida que aumenta el tiempo de pirólisis, produciéndose un aumento de la energía de enlace a la que aparecen dichas bandas, tal y como se puede observar en la **Tabla V. 4**. Dicho desplazamiento, hace que los espectros presenten una mayor distorsión, haciendo difícil diferenciar las bandas satélites de las bandas debidas a los distintos óxidos de cobalto presentes en los materiales. Con el fin de observar dicha distorsión, los espectros de alta resolución del orbital Co 2p de los materiales obtenidos ha sido comparados con el obtenido para una muestra de la espinela de cobalto Co_3O_4 comercial, el cual es un compuesto que presenta óxidos de Co^{2+} y Co^{3+} en su estructura. La **Figura V. 4** muestra cómo, a medida que aumenta el tiempo de pirólisis, el pico principal del espectro se desplaza a valores más altos de energía de enlace. Este hecho se ve mucho más acentuado en el caso del material TiCo/NrGO-800-3h , donde la banda correspondiente a la presencia de óxidos de Co^{3+} pierde intensidad con respecto a los enlaces de Co^{2+} . En un trabajo publicado por Pärna et al., se determinó que durante el dopado de TiO_2 con Co a alta temperatura, se producía un aumento de la banda satélite del orbital $\text{Co } 2p - 3/2$, que podría indicar que el Co tiende a formar especies Co^{2+} de alto espín [194]. Este hecho podría estar asociado a una interacción entre el Co y el Ti, tal y como sugieren los resultados obtenidos por Raman.

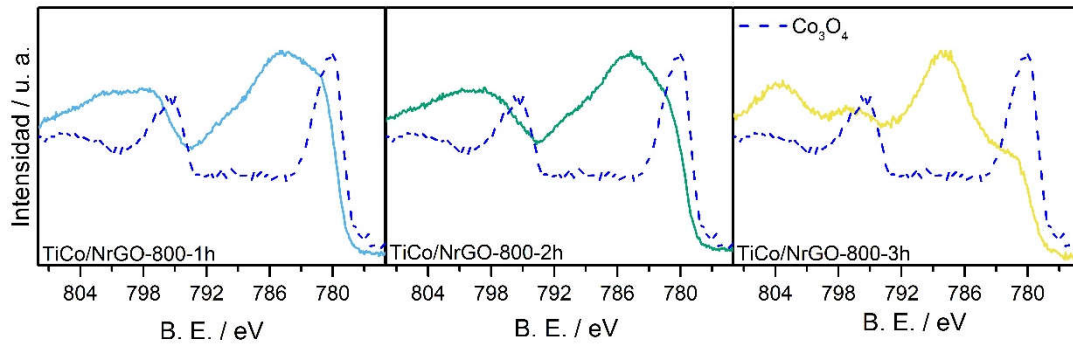


Figura V. 4. Comparación de los espectros de alta resolución del orbital Co 2p entre los materiales preparados a los distintos tiempos de pirólisis y el obtenido por una muestra de Co_3O_4 comercial.

En la **Tabla V. 5** se puede observar como el contenido en Co y Ti es muy distinto al que se ha obtenido en el análisis de los materiales por ICP – OES, mostrando grandes diferencias entre los materiales, siendo el composite TiCo/NrGO-800-2h el que ha mostrado un mayor contenido en Co, y el composite TiCo/NrGO-800-3h el que ha obtenido la mayor cantidad de Ti superficial. Además, destaca como en este tipo de materiales, al contrario que ocurrían en los materiales basados en Ti del capítulo anterior, la relación Ti/N se mantiene estable con la variación del tiempo de pirólisis. Por otra parte, se puede observar una variación significativa en la relación Co/N, la cual no muestra una tendencia clara.

Tabla V. 5. Distribución superficial de cada una de las componentes de los composites mediante XPS.

Composite	C (%)	O (%)	N (%)	Ti (%)	Co (%)	C/N	Ti/N	Co/N
TiCo/NrGO-800-1h	44	34	5	3	14	9,8	0,2	0,6
TiCo/NrGO-800-2h	40	21	4	2	33	11,1	0,1	1,9
TiCo/NrGO-800-3h	43	30	12	9	6	4,1	0,2	0,1
Ti/NrGO-800-2h	71	11	4	14	-	18,9	0,9	-
Co/NrGO-800-2h	68	7	8	-	17	10,3	-	0,5

En la **Figura V. 5** se muestran las imágenes SEM de los materiales preparados para el estudio de su morfología. Los materiales pirolizados durante 1 y 2 horas muestran una estructura muy similar, donde las partículas metálicas de distintos tamaños se distribuyen de manera homogénea tanto en la superficie del carbono, así como, de manera intercalada entre las distintas capas de grafeno. Por el contrario, en el caso del material pirolizado durante 3 horas, se puede observar cómo existe una diferenciación clara entre la fase compuesta por partículas metálicas y la fase carbonosa, formando éstas grandes aglomeraciones tal y como se puede apreciar en la figura IV. 6. c.

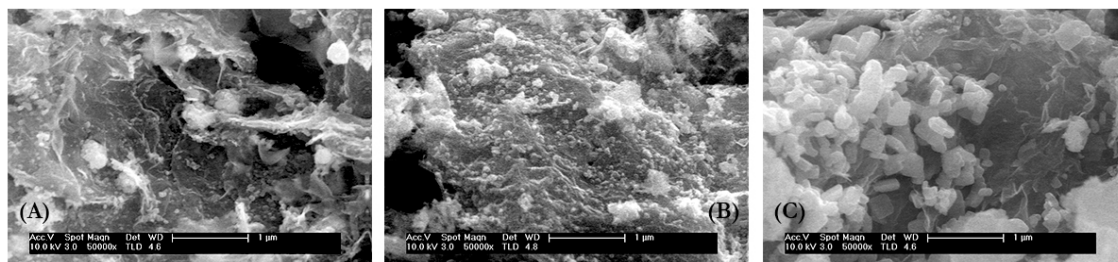


Figura V. 5. Imágenes SEM correspondientes a los materiales (A) TiCo/NrGO-800-1h, (B) TiCo/NrGO-800-2h y (C) TiCo/NrGO-800-3h.

El estudio de la estructura ha sido completado a partir de las imágenes obtenidas mediante TEM. Dichas imágenes, mostradas en la **Figura V. 6**, son concordantes con los resultados obtenidos mediante SEM (**Figura V. 5**). Por un lado, en el caso de los materiales pirolizados durante 1 y 2 horas (**Figura V. 6 – A y B**) se puede apreciar cómo se ha obtenido una distribución homogénea de partículas de distinto tamaño sobre las capas de grafeno, mientras que, en el caso del material pirolizado durante 3 horas, las partículas se encuentran muy aglomeradas entre sí formando grandes estructuras compuestas de partículas.

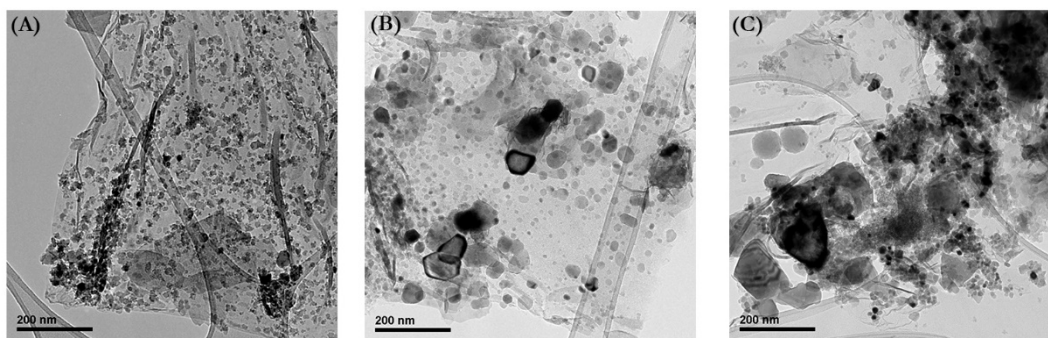


Figura V. 6. Imágenes TEM de los materiales (A) TiCo/NrGO-800-1h, (B) TiCo/NrGO-800-2h y (C) TiCo/NrGO-800-3h, realizadas tomando como referencia una escala de 200 nm.

Dadas las similitudes encontradas entre los composites TiCo/NrGO-800-1h y TiCo/NrGO-800-2h, se ha llevado a cabo un mapeo por STEM para los catalizadores TiCo/NrGO-800-1h y TiCo/NrGO-800-3h para determinar la distribución de átomos de Co y Ti, la cual se muestra en la **Figura V. 7**. En ambos casos, se puede observar cómo las partículas de mayor tamaño corresponden a especies de Ti, mientras que el cobalto tiende a depositarse sobre las capas de grafeno con una mayor dispersión, formando partículas de menor tamaño.

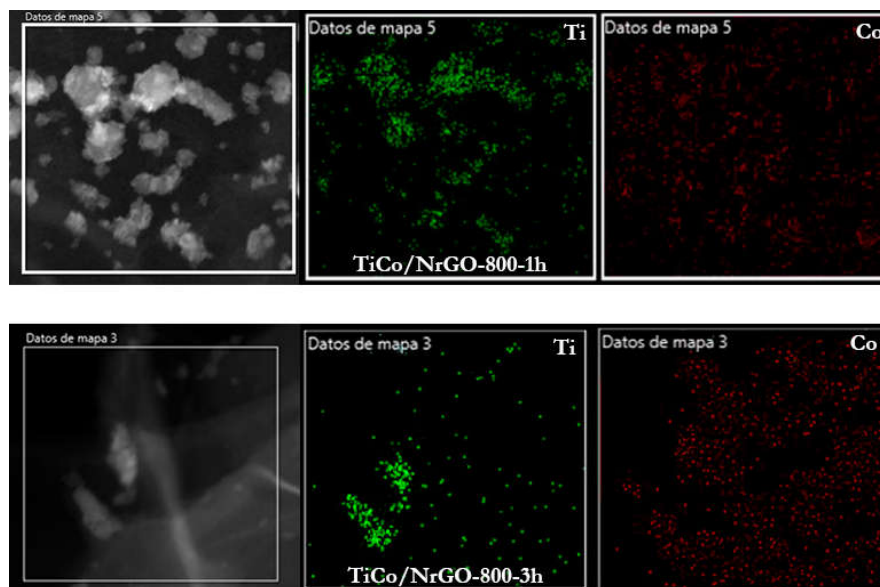


Figura V. 7. Mapeo por HAADF-STEM de los catalizadores bimetalicos preparados a 800 °C de temperatura, para la determinación de la distribución del Ti (verde) y el Co (rojo) en las partículas metálicas.

En la **Figura V. 8** se muestran los histogramas resultantes de la determinación del tamaño promedio de partícula para cada uno de los materiales preparados. Los resultados reflejan una distribución de partícula muy similar para los materiales pirolizados durante 1 y 2 horas (**Figura V. 8 – A y B**), los cuales presentan una distribución muy heterogénea del tamaño de partícula, donde predominan las partículas de entre 10 y 40 nm. Por otra parte, el material TiCo/NrGO-800-3h presenta un tamaño de partícula muy homogéneo, donde, a pesar de encontrarse formando aglomerados, la mayoría de estas partículas presenta un tamaño de entre 10 y 20 nm.

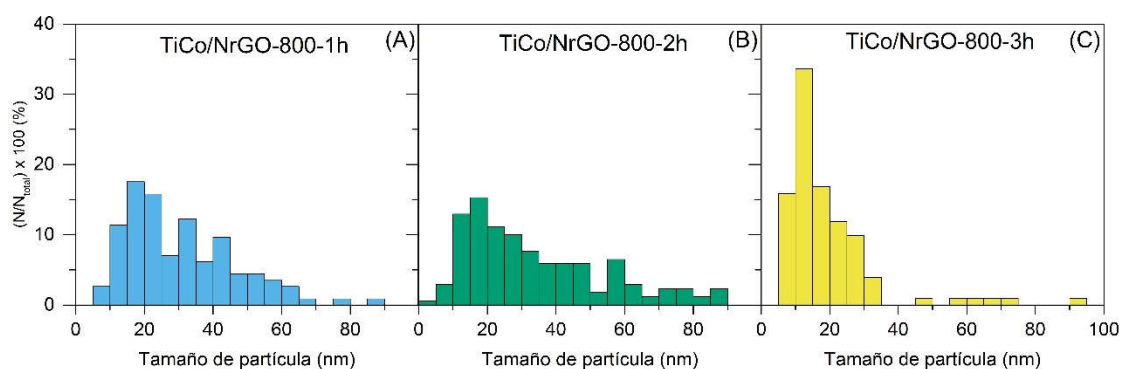


Figura V. 8. Histogramas resultantes de la determinación del tamaño promedio de partícula a partir de las imágenes TEM de los materiales (A) TiCo/NrGO-800-1h, (B) TiCo/NrGO-800-2h y (C) TiCo/NrGO-800-3h.

El estudio textural de los catalizadores se ha realizado mediante experimentos de fisisorción de nitrógeno. En la **Figura V. 9** se representan las isothermas de adsorción y desorción de los catalizadores bimetálicos, junto con el material NrGO-800-2h en ausencia de metales. Los valores obtenidos de estas isothermas como son el área específica BET, el volumen de poro y el tamaño de poro se muestran en la **Tabla V. 6.** . Las isothermas obtenidas son una variante de la Isotherma tipo II , que indica la ausencia de microporos, y presentan histéresis tipo H3, debido a la presencia de mesoporos (2-50 nm) [195]. El área específica BET refleja una significativa disminución de ésta para los materiales bimetálicos preparados en comparación con el material de grafeno dopado con nitrógeno sin metales. Este hecho se debe principalmente a que las partículas metálicas pueden cubrir parte de los mesoporos del material composite. Destaca, sin embargo, el alto valor de área BET obtenido para el catalizador TiCo/NrGO-800-2h en comparación con los otros dos composites sintetizados.

Tabla V. 6. *Parámetros texturales determinados a partir de las isothermas de absorción de cada catalizador.*

Composite	Área BET (m ² /g)	Volumen Poro (cm ³ /g)	Tamaño Poro (nm)
TiCo/NrGO-800-1h	64	0,17	10
TiCo/NrGO-800-2h	90	0,25	11
TiCo/NrGO-800-3h	69	0,20	12
NrGO-800-1h	105	0,25	9

Por otro lado, el volumen de poro varía de manera similar al área BET, siendo el composite TiCo/NrGO-800-2h el que ha presentado un volumen de poro mayor.

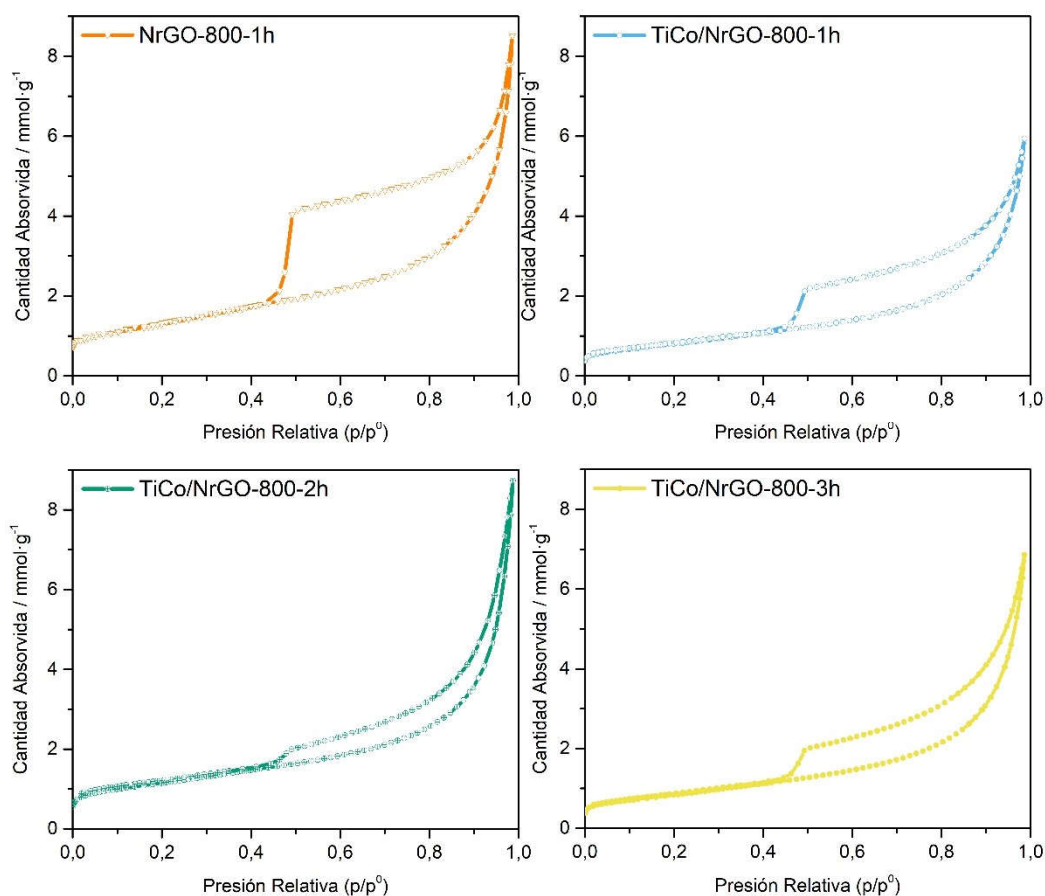


Figura V. 9. Isothermas de absorción y desorción de nitrógeno de los materiales TiCo/NrGO-800-1/2/3h y NrGO-800-1h.

V. 1. 2. Composites bimetálicos pirolizados a 700°C.

En este apartado se van a analizar los resultados obtenidos de la caracterización fisicoquímica de los materiales bimetálicos pirolizados a 700 °C. Se ha estudiado el efecto del tiempo de tratamiento de pirólisis a 1, 2 y 3h, por lo que los materiales han sido etiquetados como TiCo/NrGO-700-1h, TiCo/NrGO-700-2h y TiCo/NrGO-700-3h. Así mismo, con el fin de estudiar el efecto de cada metal en la composición, estructura y actividad de los catalizadores, se han preparados dos materiales monometálicos pirolizados durante una hora denominados: Ti/NrGO-700-1h y Co/NrGO-700-1h.

La determinación de la composición química de los materiales se muestra en la **Tabla V. 7**. El contenido en nitrógeno es muy similar en todos los materiales, encontrándose entre el 3,5

y 4,5 %, apreciándose una tendencia al aumento en el contenido en nitrógeno con el aumento de temperatura. En el caso de los materiales monometálicos Ti/NrGO-700-1h y Co/NrGO-700-1h, el contenido en nitrógeno es mucho mayor que en el caso de los materiales bimetálicos, asemejándose a los resultados obtenidos en el caso de los materiales monometálicos pirolizados a 800 °C.

Tabla V. 7. Composición elemental en peso determinada a partir de Análisis Elemental e ICP-OES.

Material	C (%)	N (%)	Ti (%)	Co (%)
TiCo/NrGO-700-1h	34	3,5	21	19
TiCo/NrGO-700-2h	36	4,0	19	18
TiCo/NrGO-700-3h	36	4,5	20	19
Ti/NrGO-700-1h	50	14	18	-
Co/NrGO-700-1h	54	11	-	23

Atendiendo al contenido metálico de los materiales preparados, se puede observar que todos presentan un contenido en Ti y Co muy similar, siendo el contenido metálico de los materiales monometálicos aproximadamente del 20%, y del 40% en el caso de los bimetálicos, con una distribución equitativa de Ti y Co, tal como ocurría en los materiales preparados a 800 °C, lo que demuestra una buena reproducibilidad en cuanto al contenido metálico, independientemente de la temperatura de pirólisis.

A partir del análisis de las fases cristalinas de los materiales preparados a partir de la técnica de XRD (**Figura V. 10**) se ha podido confirmar también la reducción del grafeno en base a la posición del plano (002) del carbono grafitico [134].

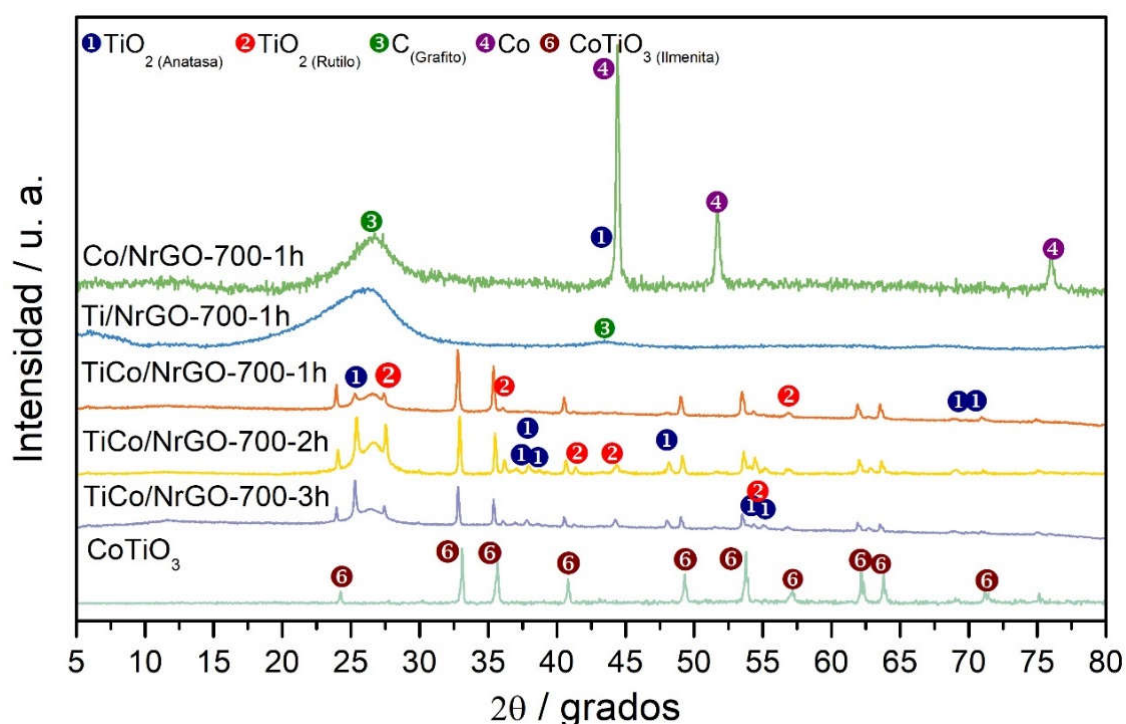


Figura V. 10. Difractogramas de rayos-x de las muestras pirolizadas a 700 °C a distintos tiempos de pirolización.

En cuanto al análisis de las distintas fases metálicas se ha visto que, por un lado, en el material Co/NrGO-700-1h se observa la presencia de los planos (111), (200) y (220) del cobalto metálico (JCPDS 15-0806) [178]. Estos dominios también se pueden observar en los materiales TiCo/NrGO-700-2h y TiCo/NrGO-700-3h, aunque con una intensidad de pico mucho menor. Por otro lado, destaca la ausencia de dominios cristalinos de TiO_2 anatasa o rutilo en el material Ti/NrGO-700-1h, tal y como cabría esperar en base a los resultados obtenidos en el capítulo anterior para el catalizador Ti/NrGO-800-1h, lo que podría asociarse a que las formas de Ti encontradas en este material poseen una estructura amorfa o tamaños de partícula lo insuficientemente grandes como para presentar señal en XRD. Sin embargo, en los materiales bimetalicos TiCo/NrGO-700-1h, 2h y 3h, sí se puede observar la presencia de los planos cristalinos del TiO_2 anatasa (JCPDS No. 21-1272) y rutilo (JCPDS No. 89-4202) [135, 151-153]. Adicionalmente, los espectros de los *composites* bimetalicos presentan un grupo adicional de picos de difracción a 23,96°, 32,8°, 35,4°, 40,5°, 49,0°, 53,5°, 56,8°, 61,9°, 63,5°, 70,9° y 75,0° que no aparecen en los materiales pirolizados a 800 °C, los cuales se corresponden con la presencia de los planos cristalinos (012), (104), (100), (113), (024), (116), (124), (300) y (1010) de la estructura ilmenita del CoTiO_3 (JCPDS No. 77-1373), tal y como se puede confirmar en la **Figura V. 10** comparando los utilizando una muestra de CoTiO_3 comercial como referencia [121, 196]. Por otro lado, el análisis de las fracciones

molares de las fases anatasa y rutilo del TiO_2 muestra una relación anatasa:rutilo mucho más pareja que en el caso de los materiales pirolizados a 800°C , con una ligera tendencia a aumentar la fase anatasa a medida que aumenta el tiempo de pirólisis (**Tabla V. 8**).

El análisis del tamaño de los dominios cristalinos (**Tabla V. 8**) muestra una tendencia a aumentar su tamaño a medida que aumenta el tiempo de pirólisis. Para el cálculo del tamaño promedio de los dominios cristalinos del CoTiO_3 se ha empleado la intensidad del pico correspondiente a la reflexión (104). Las fases anatasa y rutilo del TiO_2 poseen un tamaño de cristal parecido a igual tiempo de pirólisis, cuyas fracciones molares muestran un ligero aumento de la fase anatasa a medida que aumenta el tiempo de tratamiento. Atendiendo a las fases cristalinas de cobalto metálico, en el caso del material Co/NrGO-700-1h , el tamaño de los dominios cristalinos de Co es muy similar al que presenta el catalizador Co/NrGO-800-2h analizado en el capítulo anterior (**Tabla V. 2**). Por otra parte, en el caso de los materiales bimetalicos destaca la ausencia de dominios de cobalto metálico en el material TiCo/NrGO-700-1h , produciéndose la aparición de estos dominios cristalinos a medida que aumenta el tiempo de pirólisis.

Tabla V. 8. *Tamaño promedio de los dominios cristalinos calculados a partir de la figura V. 9.*

Material	Co (nm)	TiO_2 (ana) (nm)	TiO_2 (rut) (nm)	CoTiO_3 (nm)	C (nm)	Capas Grafeno	$\text{W}_\text{A}:$ W_R
Ti/NrGO-700-1h	-	-	-	-	1	5	-
Co/NrGO-700-1h	36	-	-	-	2	7	-
TiCo/NrGO-700-1h	-	16	24	42	4	13	44:56
TiCo/NrGO-700-2h	24	32	37	45	3	11	48:52
TiCo/NrGO-700-3h	31	43	44	51	3	10	52:48

El análisis de los espectros de alta resolución de orbitales N 1s, Ti 2p y Co 2p de los materiales sintetizados se ha dividido en dos figuras, analizando, por un lado, los materiales monometálicos en la **Figura V. 11** y, los bimetalicos en la **Figura V. 12**.

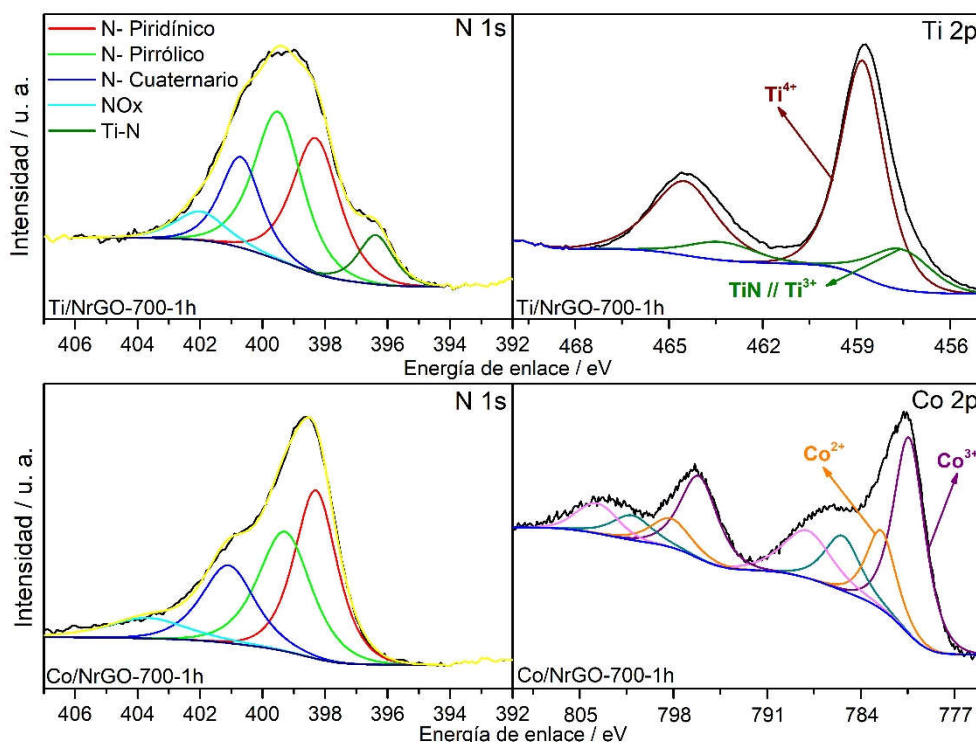


Figura V. 11. Espectros XPS de alta resolución de los orbitales N 1s, Ti 2p y Co 2p de los materiales Ti/NrGO-700-1h y Co/NrGO-700-1h.

En primer lugar, se analiza el orbital N1s, donde se confirma en todos los materiales compuestos la presencia de los 4 picos correspondientes a las especies de N-pirrólico, N-piridínico y N-grafítico, así como especies oxidadas de nitrógeno [88, 129, 168, 169]. Además, en el caso del material Ti/NrGO-700-1h, se puede apreciar un pico a 396,3 eV debido a la presencia de especies Ti-N [170]. En el orbital Ti 2p de estos materiales, se puede ver un doblete a 459 eV (Ti 2p_{3/2}) y 464.8 eV (Ti 2p_{1/2}) que confirma la presencia de especies de Ti⁴⁺ [197]. También se puede observar, en el caso del material Ti/NrGO-700-1h, un doblete a 457,1 eV (Ti 2p_{3/2}) y 462,8 eV (Ti 2p_{1/2}) que sugiere la presencia de especies de Ti³⁺ y Ti-N. [170, 172]. Por otro lado, la deconvolución de los espectros de los orbitales Co 2p de todos los materiales preparados se ajusta a la presencia de óxidos de cobalto Co³⁺ y Co²⁺ cuyos picos principales aparecen a 781,1 y 783,6 eV, exceptuando el obtenido para el material TiCo/NrGO-700-3h, en el cual comienza a obtenerse un espectro muy similar al del material TiCo/NrGO-800-1h, donde es difícil diferenciar entre las bandas debidas a especies de Co y las satélite [67, 180, 181, 198].

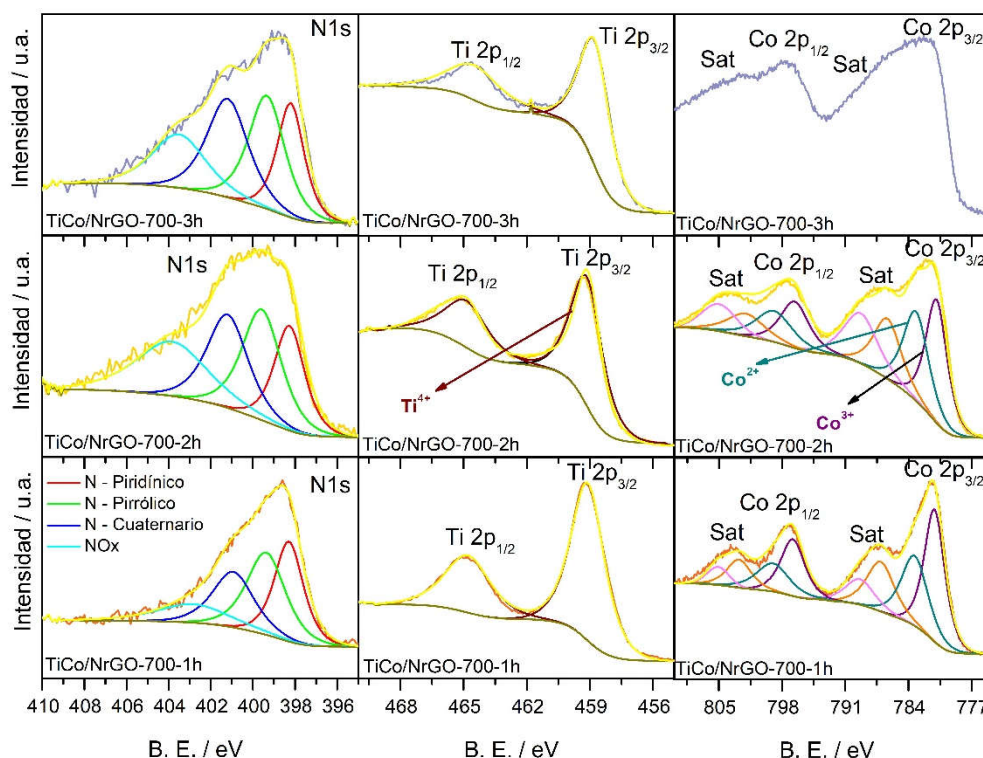


Figura V. 12. Espectros XPS de alta resolución de cada uno de los catalizadores preparados a 700 °C.

Debido a que una de las fases principales encontradas en los composites bimetalicos es CoTiO_3 , en la **Figura V. 13** se han comparado los espectros de alta resolución del orbital Ti 2p y Co 2p de los materiales bimetalicos con los de una muestra comercial de CoTiO_3 . En el caso del orbital Ti 2p, la principal diferencia encontrada ha sido el desplazamiento del espectro a mayores energías de enlace (1 eV aproximadamente) en los materiales preparados, en comparación con los resultados de la muestra comercial de CoTiO_3 . Este desplazamiento está relacionado con un fenómeno de transferencia de carga desde el Ti a las capas de grafeno dopado con nitrógeno en los materiales sintetizados, lo cual sugiere una alta interacción entre las capas de grafeno y los óxidos de titanio [62, 149, 198]. Mientras que en el caso del orbital Co 2p los resultados muestran como a bajos tiempos de pirólisis (TiCo/NrGO-700-1h) el espectro del orbital Co 2p de los materiales sintetizados es muy similar al que presenta la muestra comercial de CoTiO_3 . Sin embargo, a medida que aumenta el tiempo de pirólisis, se produce un aumento de la intensidad a mayores valores de energía de enlace, haciendo que la banda correspondiente a las especies satélite sea mucho mayor. Este hecho se puede apreciar notablemente en la muestra TiCo/NrGO-700-3h, el cual presenta un espectro del orbital Co 2p muy similar al obtenido por los materiales TiCo/NrGO-800-1h y

TiCo/NrGO-800-2h, estudiados en el apartado anterior. Esta evolución parece indicar un Co^{2+} [194], que podrían estar relacionados con la interacción entre el Ti y el Co.

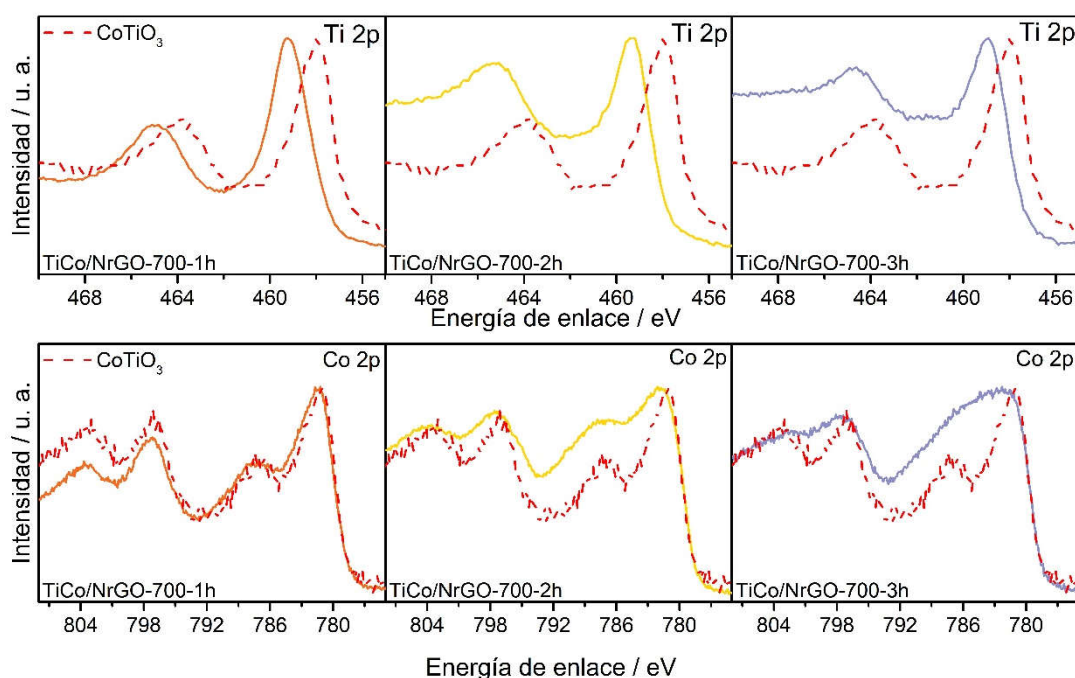


Figura V. 13. Espectros XPS de alta resolución de los orbitales Ti 2p y Co 2p de los materiales TiCo/NrGO-700-1h, TiCo/NrGO-700-2h y TiCo/NrGO-700-3h, comparados con los obtenidos del análisis de una muestra de CoTiO_3 comercial.

En la **Tabla V. 9** se han representado los porcentajes de cada especie determinadas a partir de la deconvolución de los espectros de alta resolución de los orbitales N 1s, Ti 2p y Co 2p. Atendiendo al orbital N 1s, los resultados muestran una composición de funcionalidades de N muy similar para los materiales Ti/NrGO-700-1h, Co/NrGO-700-1h y TiCo/NrGO-700-1h. En el caso de los materiales TiCo/NrGO-700-1h, TiCo/NrGO-700-2h y Tico/NrGO-700-3h, se puede observar cómo las especies de N piridínico y pirrólico disminuyen a medida que aumenta el tiempo de pirólisis, mientras que las de N cuaternario y óxidos de nitrógeno aumentan. En el caso de las especies de Co, se puede observar como en los materiales bimetalicos se produce una disminución del porcentaje de óxidos de Co^{3+} , con el consiguiente aumento del porcentaje de óxidos Co^{2+} , a medida que aumenta el tiempo de pirólisis, tal y como ocurría en los materiales pirolizados a 800 °C.

Tabla V. 9. Composición en porcentaje atómico de las distintas especies determinadas por XPS.

Material	BE (eV) N 1s	BE (eV) Ti 2p	BE (eV) Co 2p
TiCo/NrGO-700-1h	398,3 (32%) 399,4 (35%) 400,7 (17%) 402,1 (17%)	459,1 (100%)	781,1 (60%) 783,3 (40%)
TiCo/NrGO-700-2h	398,3 (16%) 399,6 (32%) 401,3 (27%) 404,0 (25%)	459,1 (100%)	780,9 (54%) 783,2 (46%)
TiCo/NrGO-700-3h	398,2 (22%) 399,3 (29%) 401,2 (29%) 403,5 (20%)	458,8 (100%)	-
Ti/NrGO-700-1h	396,4 (9%) 398,3 (32%) 399,5 (35%) 400,7 (18%) 402,0 (7%)	457,6 (11%) 458,8 (89%)	-
Co/NrGO-700-1h	398,3 (37%) 399,3 (33%) 401,9 (21%) 403,7 (9%)	-	780,4 (73%) 782,5 (27%)

Mediante la determinación de la composición superficial a partir de XPS (**Tabla V. 10**) se puede observar como el composite Ti/NrGO-700-1h tiene una composición muy similar a la obtenida por ICP-OES, sin embargo, el composite Co/NrGO-700-1h presenta un porcentaje de Co superficial mucho menor. En el caso de los composites bimetálicos se puede observar que presentan una composición muy similar en C, N y O, parecida a la obtenida por ICP-OES. Sin embargo, la proporción en Ti y Co si se ve bastante afectada con la temperatura, siendo inversamente proporcional, de manera que aumenta el tiempo de pirólisis, se produce un aumento del Co y una disminución del Ti superficial.

Tabla V. 10. Distribución superficial de cada una de las componentes de los composites mediante XPS.

Composite	C (%)	O (%)	N (%)	Ti (%)	Co (%)	C/N	Ti/N	Co/N
Ti/NrGO-700-1h	57	9	10	24	-	6,5	0,7	-
Co/NrGO-700-1h	78	5	10	-	7	9,5	-	0,2
TiCo/NrGO-700-1h	49	21	4	14	12	15,0	1,1	0,7
TiCo/NrGO-700-2h	57	14	3	6	20	24,4	0,6	1,7
TiCo/NrGO-700-3h	47	20	4	5	24	13,9	0,4	1,4

Los espectros Raman de los composites bimetálicos preparados a 700 °C se muestran en la **Figura V. 14 – (A)** junto con el CoTiO_3 comercial. CoTiO_3 presenta una serie de bandas Raman bien definidas a 159, 203, 228, 260, 330, 377, 448 y 688 cm^{-1} . La banda Raman más característica e intensa es la que se observa a 688 cm^{-1} , debido al modo vibracional de mayor frecuencia del octaedro de CoO_6 [199]. Estas bandas Raman coinciden con las observadas en los composites pirolizados a 700 °C, siendo estas más definidas a medida que aumenta el tiempo de pirólisis como se puede observar en la figura ampliada a la derecha de la **Figura V. 14 – (A)**. Por otra parte, se han podido identificar otras bandas Raman a 155, 199, 395, 509 y 609 cm^{-1} , y otras a 398 y 608 cm^{-1} , correspondientes a las formas anatasa y rutilo del TiO_2 [157].

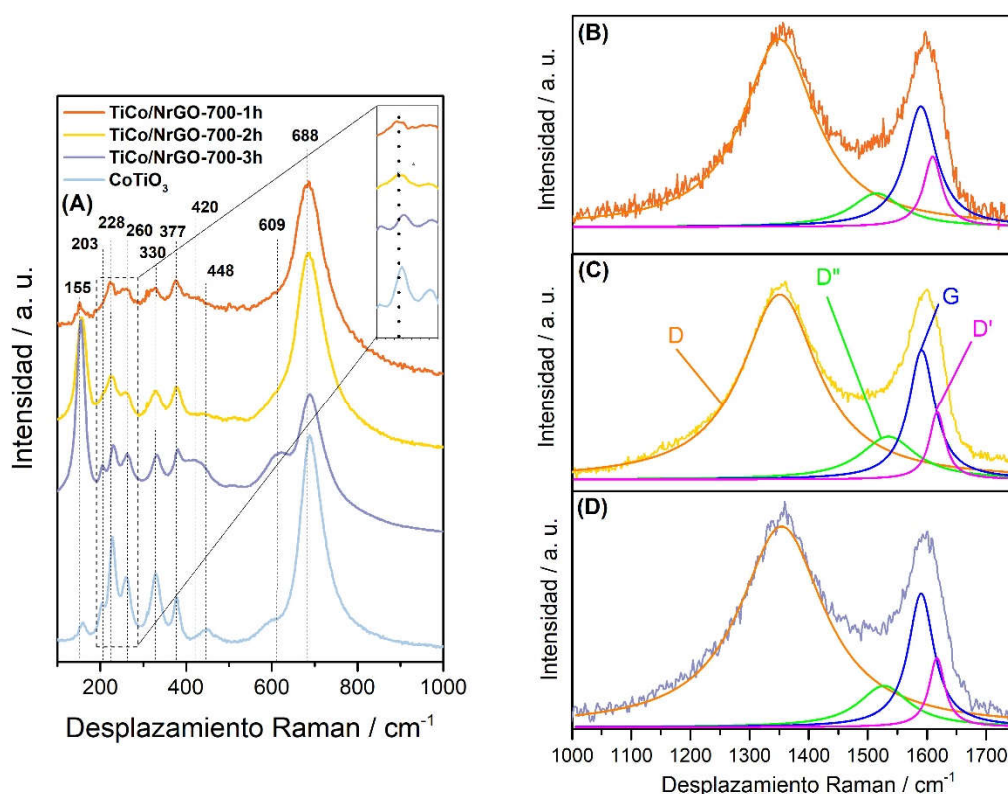


Figura V. 14. (A) Espectros Raman de los materiales bimetálicos preparados en la zona de energía de entre 100 y 1000 cm^{-1} . Determinación de las bandas D y G de los materiales TiCo/NrGO-700-1h (B), TiCo/NrGO-700-2h (C) y TiCo/NrGO-700-3h (D).

En las gráficas **B**, **C** y **D** de la **Figura V. 14** se ha representado el análisis de las bandas D y G del grafeno de los materiales bimetálicos determinadas a partir de Raman. En este caso, al contrario que ocurría en los *composites* pirolizados a 800 °C, a medida que aumenta el tiempo de reacción a 700 °C se puede observar un valor muy parecido de intensidad de la banda D', que indica que a esta temperatura está menos favorecida la salida de grupos oxigenados

intercalados entre las capas grafénicas. Esto también se puede observar en los defectos asociados a la banda D'', los cuales se encuentran poco favorecidos a esta temperatura. El cálculo de los índices I_D/I_G (**Tabla V. 11**), muestra un grado de grafitización más bajo que el caso de los materiales pirolizados a 800 °C, por lo que se puede decir que los materiales pirolizados a 700 °C presentan un mayor número de defectos en la estructura, probablemente debido a que a la temperatura de 700 °C la eliminación de grupos funcionales oxigenados de la estructura del grafeno es menor.

Tabla V. 11. Desplazamientos Raman (cm^{-1}) resultantes de la deconvolución de las bandas D y G.

Composite	G	D	D'	D''	I_D/I_G
TiCo/NrGO-700-1h	1590	1350	1610	1515	1,54
TiCo/NrGO-700-2h	1590	1350	1619	1530	1,39
TiCo/NrGO-700-3h	1590	1350	1615	1525	1,49

Las imágenes SEM (**Figura V. 15**) muestran una estructura muy similar en todos los casos, donde se puede observar cómo aglomeraciones de partículas metálicas se sitúan sobre las estructuras de carbono. Destaca la imagen de la **Figura V. 14 – (C)**, correspondiente al material TiCo/NrGO-700-3h, en la cual se pueden distinguir bastante bien la formación de pliegues entre las capas grafénicas, dentro de las cuales se intercalan las partículas metálicas.

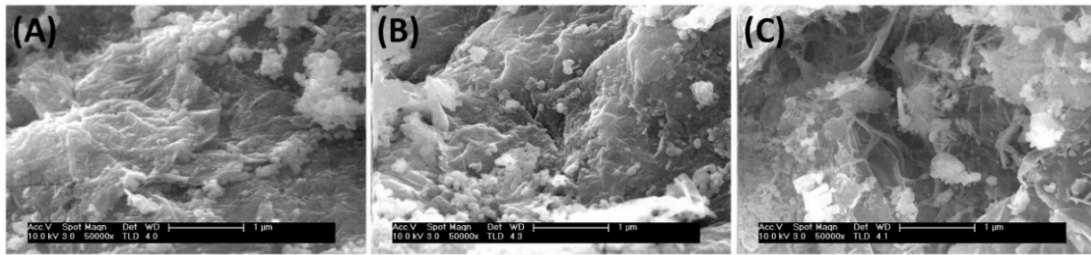


Figura V. 15. Imágenes SEM de los materiales TiCo/NrGO-700-1h (A), TiCo/NrGO-700-2h (B) y TiCo/NrGO-700-3h (C).

Por otra parte, las imágenes TEM de la **Figura V. 16** reflejan una morfología muy parecida a la observada por SEM, donde todos los materiales presentan una gran cantidad de partículas soportadas sobre las capas de grafeno.

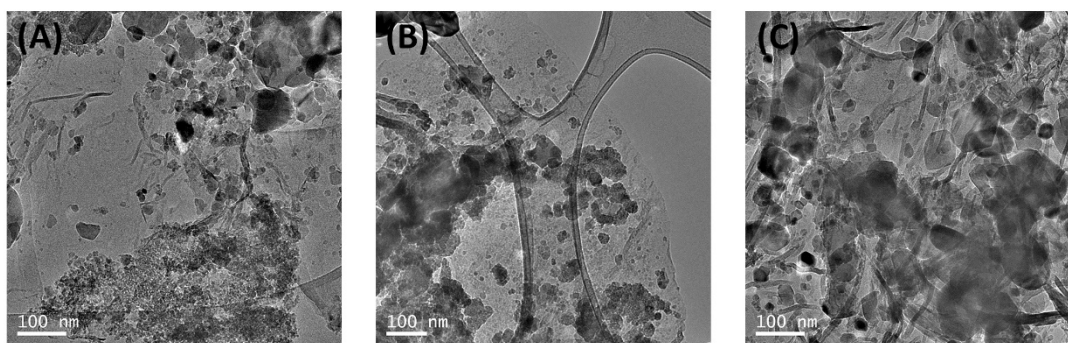


Figura V. 16. Imágenes TEM de los materiales TiCo/NrGO-700-1h (A), TiCo/NrGO-700-2h (B) y TiCo/NrGO-700-3h (C).

Los histogramas de los composites pirolizados durante 1h y 2 h muestran una distribución de tamaños de partícula por debajo de los 40 nm (**Figura V. 17**), en su mayoría formando aglomerados, mientras que en el caso del material pirolizado durante 3 horas se observa un aumento del tamaño de las partículas.

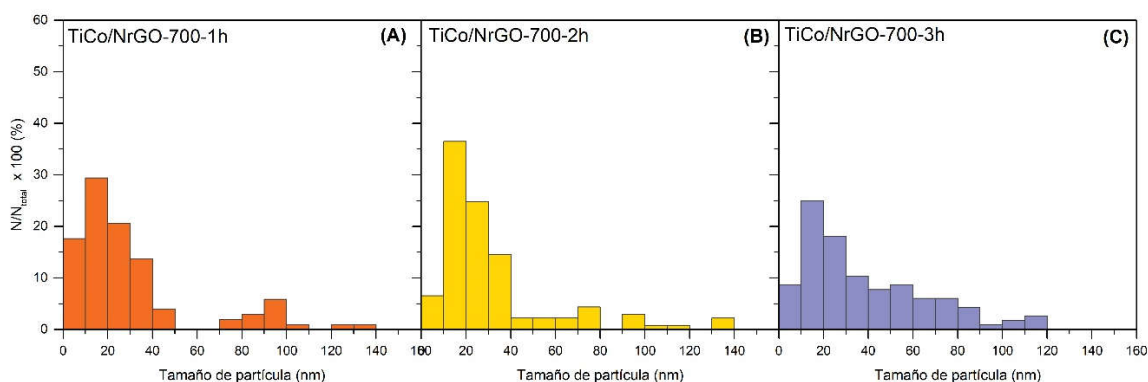


Figura V. 17. Distribución de los tamaños de partícula determinados a partir de las imágenes TEM de los materiales TiCo/NrGO-700-1h (A), TiCo/NrGO-700-2h (B) y TiCo/NrGO-700-3h (C).

Se ha llevado a cabo un mapeo mediante HAADF-STEM con el fin de determinar la distribución del Ti y el Co en la estructura de los materiales. Los resultados se han reportado en la **Figura V. 18**, donde se puede ver en la columna de la izquierda las imágenes de partida, en el centro la distribución de átomos de Ti en la imagen (azul), y a la derecha, la distribución de átomos de Co (rojo). Mediante el análisis de las imágenes se puede observar cómo, existen regiones donde coinciden el Ti y de Co, y que por tanto podrían atribuirse a la presencia de CoTiO_3 , mientras que en aquellas regiones donde la proporción de Ti y Co están más diferenciadas podrían deberse a la presencia de TiO_2 y de óxidos de cobalto, respectivamente. Mediante esta técnica se ha podido confirmar que, en términos generales, las partículas de

TiO₂ presentan un mayor tamaño que el caso de las partículas correspondientes a los óxidos de cobalto.

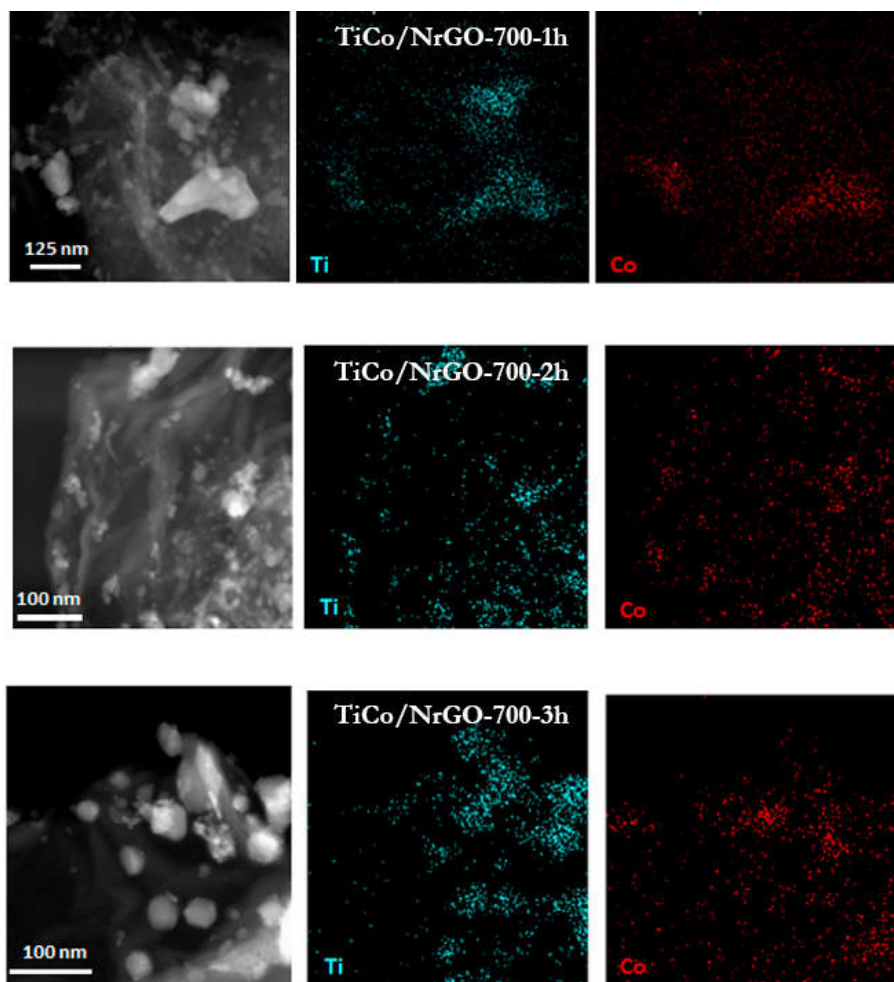


Figura V. 18. Mapeo por HAADF-STEM de los catalizadores bimetálicos preparados a 700 °C de temperatura, para la determinación de la distribución del Ti (azul) y el Co (rojo) en las partículas metálicas.

En la **Figura V. 19** se muestran las isotermas de absorción y desorción obtenidas para cada uno de los materiales bimetálicos pirolizados a 700 °C. Todas ellas muestran un perfil muy similar, siendo éstas una variante de la Isotherma tipo II, lo que refleja la ausencia de microporos, tal y como ocurría con los catalizadores pirolizados a 800 °C. Así mismo, se puede ver que presentan la misma histéresis tipo H3, debido a la presencia de mesoporos (2-50 nm) [195].

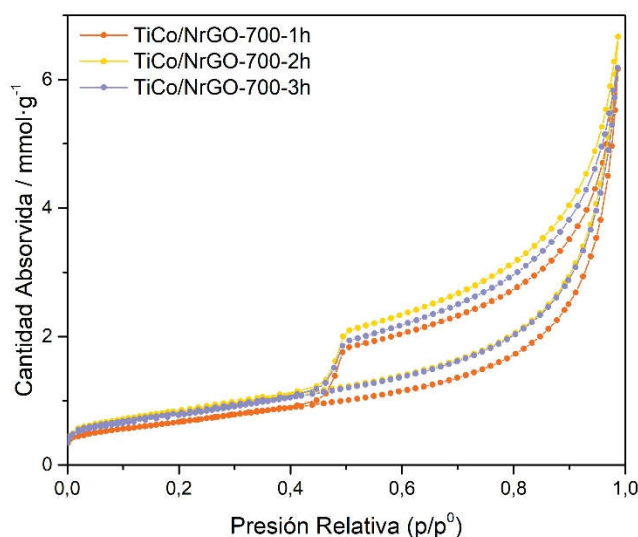


Figura V. 19. Isotermas de absorción y desorción de nitrógeno de los materiales TiCo/NrGO-700-1h, TiCo/NrGO-700-2h y TiCo/NrGO-700-3h.

Los datos extraídos de las isotermas se han reflejado en la **Tabla V. 12**, donde se observa un comportamiento similar al mostrado por los catalizadores pirolizados a 800 °C, lo que indica que la variación entre las temperaturas empleadas en este estudio no afecta significativamente a las propiedades texturales de los *composites*.

Tabla V. 12. Parámetros texturales determinados a partir de las isotermas de absorción de cada catalizador.

Composite	Área BET (m ² /g)	Volumen Poro (cm ³ /g)	Tamaño Poro (nm)
TiCo/NrGO-700-1h	67	0,19	12
TiCo/NrGO-700-2h	55	0,17	12
TiCo/NrGO-700-3h	64	0,18	11

V. 2. Caracterización electroquímica de los composites sintetizados.

V. 2. 1. Actividad de los catalizadores hacia la ORR.

En la **Figura V. 20** se muestran los resultados de actividad obtenidos por cada uno de los materiales a las distintas velocidades de rotación. En todos los casos se puede observar la aparición de una onda catódica, la cual es proporcional a la velocidad de rotación del electrodo. Destaca principalmente la señal obtenida por el material Ti/NrGO-700-1h (**Figura V. 20 – F**), el cual presenta unos valores de corriente muy bajos en comparación con los obtenidos por el catalizador Ti/NrGO-800-2h, así como con el resto de materiales

preparados. También se puede observar cómo en los materiales TiCo/NrGO-8003h, TiCo/NrGO-700-1h y TiCo/NrGO-700-2h, se produce una inclinación del voltamperograma a medida que aumenta el sobrepotencial, lo que podría indicar que el proceso no está completamente influenciado por la difusión del O_2 , y que por tanto la actividad de estos materiales es más baja. Este hecho será estudiado mediante la ecuación de K-L.

Aplicando la ecuación de K-L se han obtenido los diagramas correspondientes, lo cuales, se muestran en la **Figura V. 22**. A partir del valor de la ordenada en el origen a 0,82 V frente a RHE se ha calculado el valor de j_k y a partir del valor de la pendiente a 0,6 V frente a RHE, el número de electrones intercambiado. Ambos parámetros se han recogido en la **Tabla V. 13**. Atendiendo a los valores de j_k se ha podido comprobar que los catalizadores que han presentado un mejor comportamiento catalítico son TiCo/NrGO-800-1h y TiCo/NrGO-800-2h, para la serie de catalizadores pirolizados a 800 °C, y TiCo/NrGO-700-3h para la serie de materiales preparados a 700 °C. Para entender mejor cómo evoluciona este parámetro con la temperatura, en la **Figura V. 21** se han recogido todos los valores de j_k en función del tiempo. En ella, se observa una clara tendencia a la mejora de la actividad a medida que aumenta la temperatura y el tiempo de reacción, hasta alcanzar su máximo valor en el catalizador TiCo/NrGO-800-2h. Destacan también los malos resultados que ha presentado el material Ti/NrGO-700-1h, cuyos bajos valores de j_k sugieren que el material no es activo para la ORR.

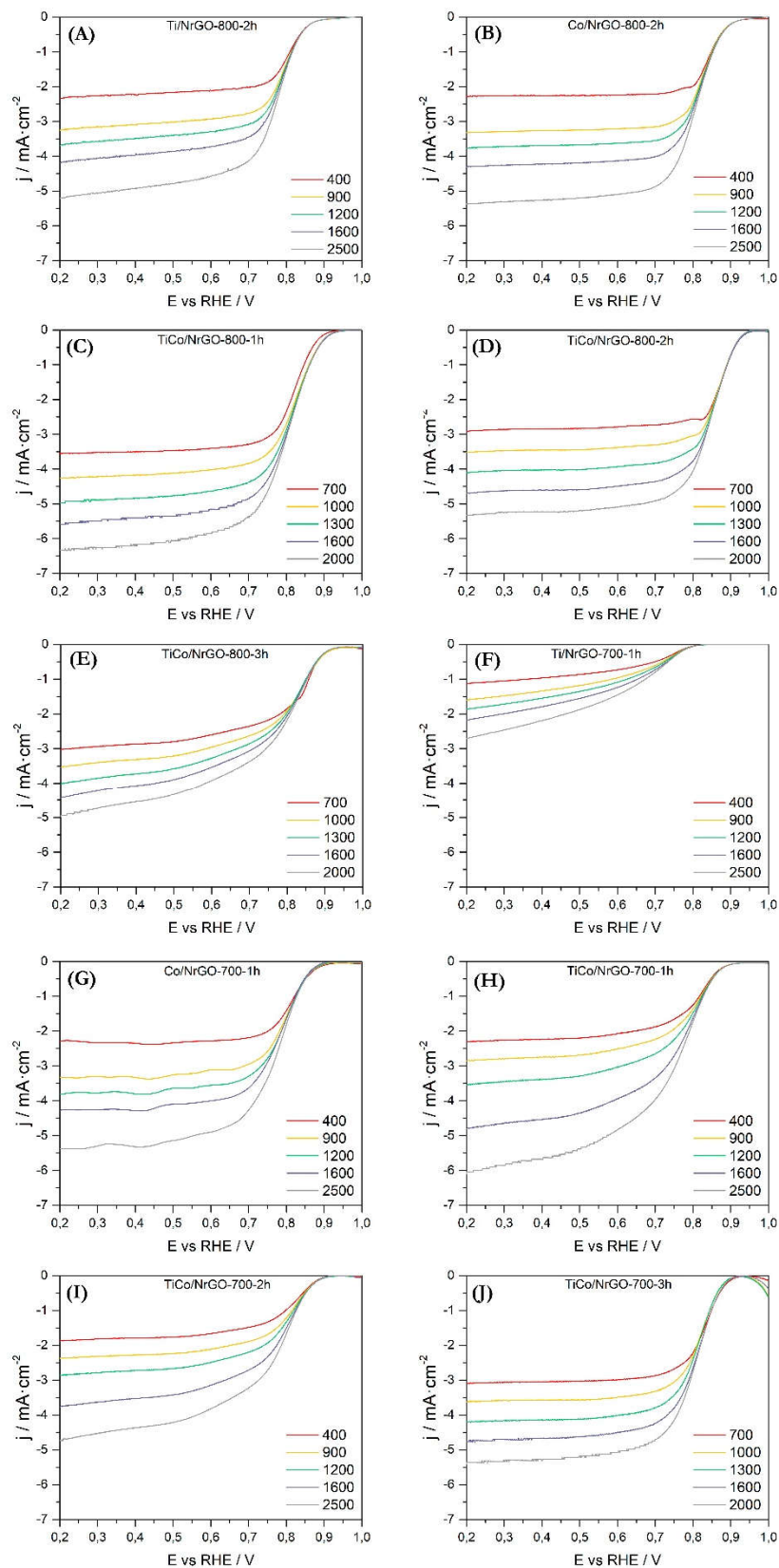


Figura V. 20. Voltamperometrías lineales en disolución de NaOH 0,1 M saturada en O₂, a distintas velocidades de rotación, de los materiales (A) Ti/NrGO-800-2h, (B) Co/NrGO-800-2h, (C)

TiCo/NrGO-800-1h, (D) TiCo/NrGO-800-2h, (E) TiCo/NrGO-800-3h, (F) Ti/NrGO-700-1h, (G) Co/NrGO-700-1h, (H) TiCo/NrGO-700-1h, (I) TiCo/NrGO-700-2h y (J) TiCo-700-3h.

El cálculo número de electrones intercambiados en el proceso electroquímico (Tabla V. 13) ha revelado que en aquellos materiales preparados a 800 °C, el número de electrones intercambiados en la reacción es muy similar en todos los casos, siendo superior en el catalizador pirolizado durante 1h (3,8 e). En el caso de los materiales pirolizados a 700 °C, se puede observar como el catalizador monometálico Co/NrGO-700-1h, presenta un número de electrones intercambiados similar al catalizador Co/NrGO-800-1h, mientras que, en los bimetálicos se produce una disminución del número de electrones intercambiados, lo que sugiere una modificación del mecanismo de reacción, empeorando el comportamiento catalítico de estos materiales. En el caso del material Ti/NrGO-700-1h se confirma su bajo rendimiento, ya que ha sido el que ha obtenido un número de electrones equivalentes más bajo.

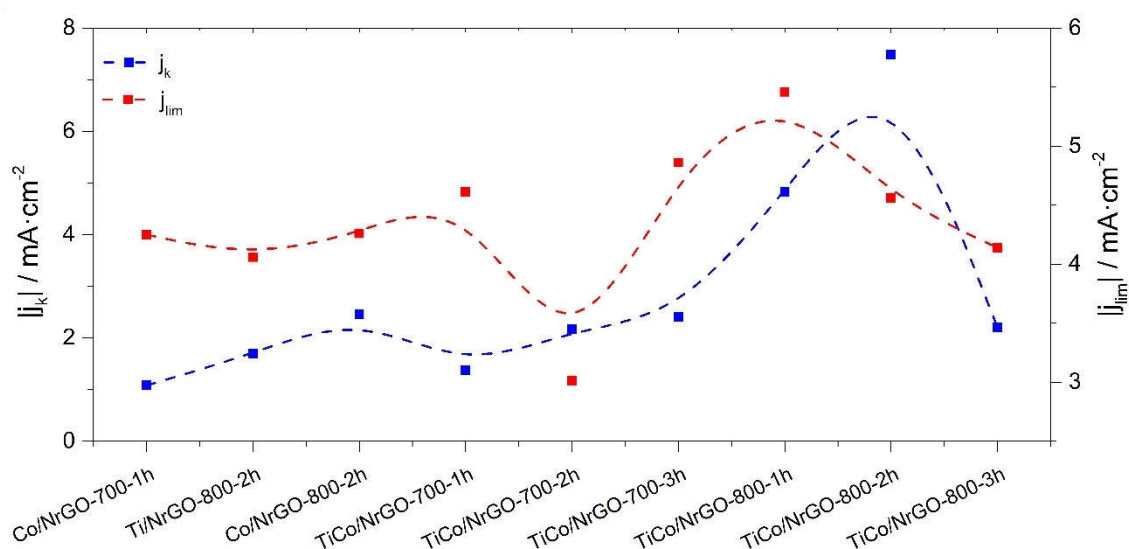


Figura V. 21. Evolución de los valores de j_k y j_{lim} en los catalizadores preparados.

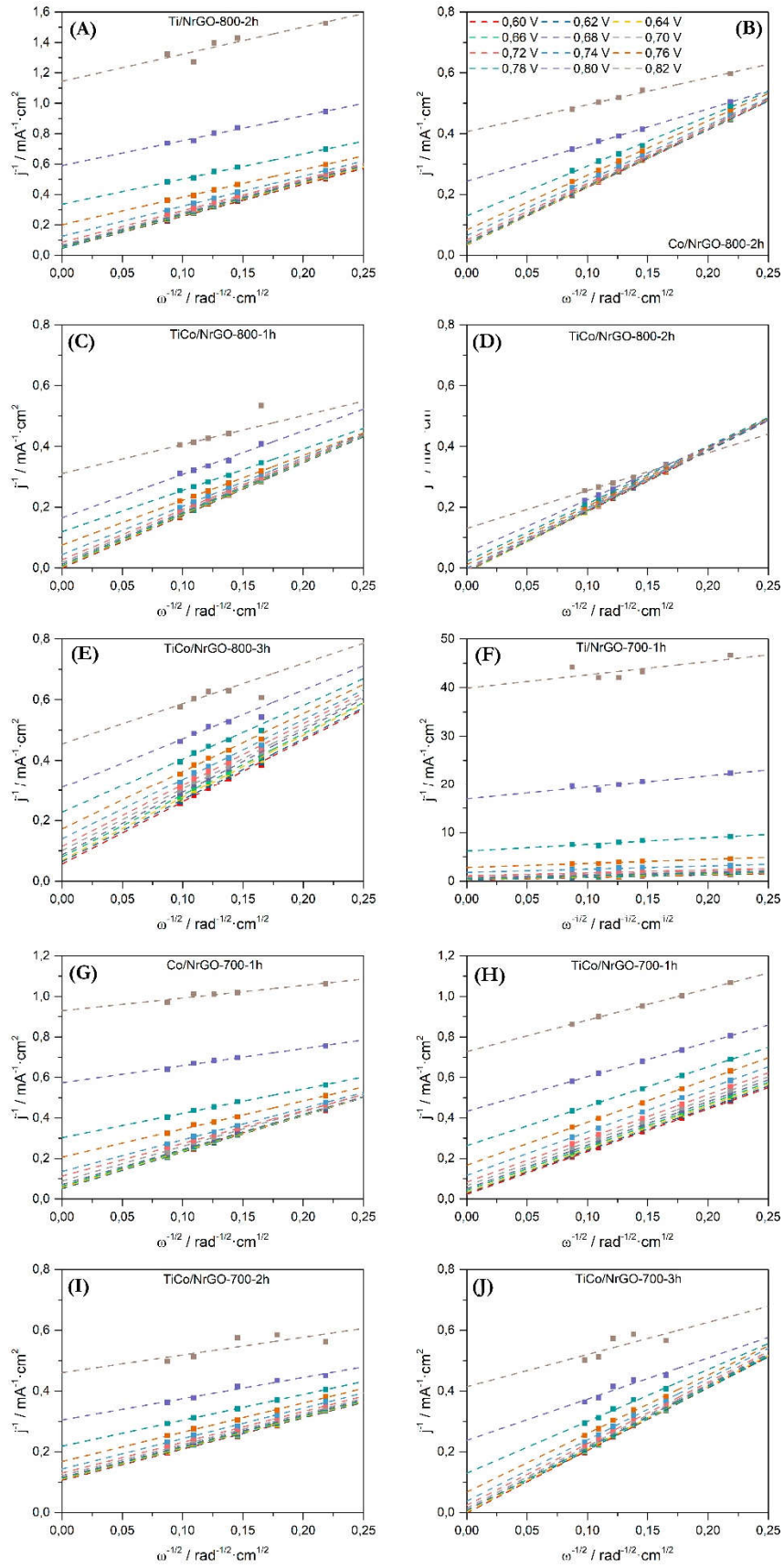


Figura V. 22. Diagramas de K-L calculados a partir de las voltamperometrías lineales a distintas velocidad de rotación, para los materiales (A) Ti/NrGO-800-2h, (B) Co/NrGO-800-2h, (C)

TiCo/NrGO-800-1h, (D) TiCo/NrGO-800-2h, (E) TiCo/NrGO-800-3h, (F) Ti/NrGO-700-1h, (G) Co/NrGO-700-1h, (H) TiCo/NrGO-700-1h, (I) TiCo/NrGO-700-2h y (J) TiCo-700-3h.

El potencial de inicio de reacción (E_{ini}) de cada catalizador se ha obtenido a partir de las voltamperometrías lineales representadas en la **Figura V. 23**. Los valores, recogidos en la **Tabla V. 13**, señalan que todos los *composites* bimetalicos presentan un E_{ini} muy similar, siendo el catalizador TiCo/NrGO-800-1h el que ha presentado el potencial más alto, con un valor de 0,95 V frente a RHE, muy cercano al obtenido por el catalizador Co/NrGO-800-2h y por el catalizador comercial de Pt/C (40 %). Por otra parte, el valor de $E_{1/2}$ sí que muestra algunas diferencias entre los materiales bimetalicos pirolizados a 800 °C y 700 °C. En el caso de los primeros, se puede observar que el valor de $E_{1/2}$ es el mismo para los tres catalizadores, muy similar al obtenido por los catalizadores monometalicos Ti/NrGO-800-2h y Co/NrGO-800-2h, así como, al catalizador de Pt/C comercial. En el caso de los materiales compuestos pirolizados a 700 °C se ha visto que el valor de $E_{1/2}$ se ve afectado por el tiempo de pirólisis, siendo el mejor el catalizador TiCo/NrGO-700-3h.

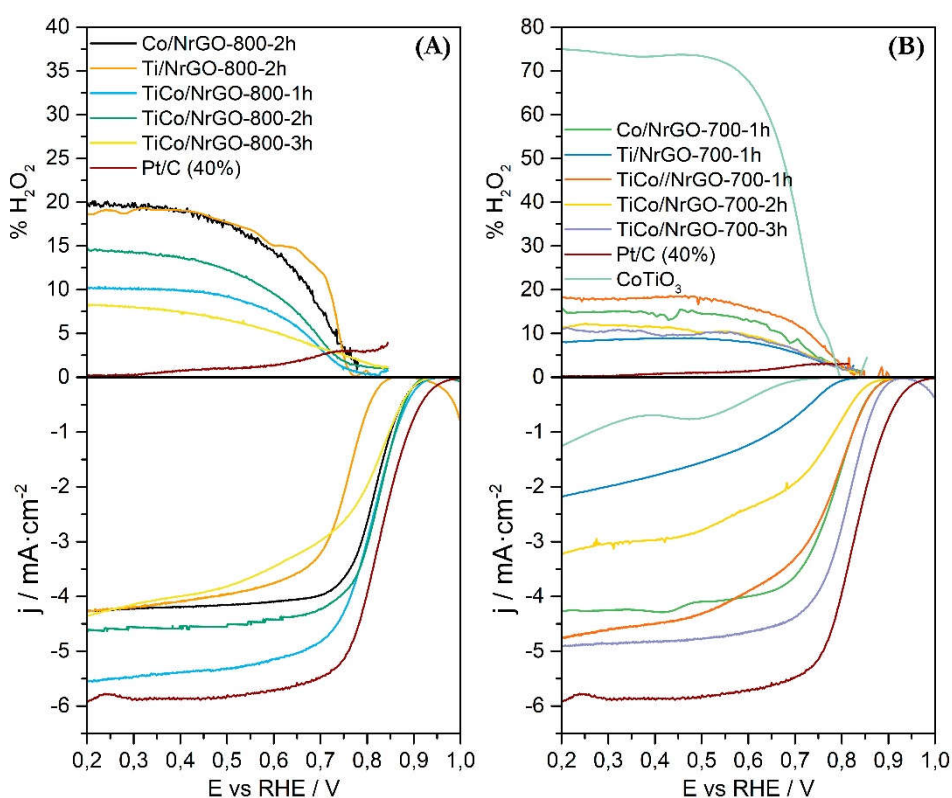


Figura V. 23. Comparación de las curvas de polarización obtenidas en un sistema de tres electrodos, usando una disolución de NaOH 0,1 M saturada en O₂ como electrolito soporte y con una velocidad de rotación de electrodo de 1600 RPM, por los catalizadores pirolizados a 800 °C (A) y a 700 °C (B).

La corriente límite, obtenida a partir de los voltamperogramas de la **Figura V. 23**, se sitúa por encima de $4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ en la mayoría de los catalizadores, exceptuando los *composites* Ti/NrGO-700-1h y TiCo/NrGO-700-2h. En la **Figura V. 21**, junto con la evolución de j_k , se muestra la evolución de j_{lim} para cada uno de los *composites* preparados, donde se puede ver una tendencia irregular en la que el material que ha obtenido los mejores resultados es el *composite* TiCo/NrGO-800-1h, que alcanza un valor de $-5,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ aproximadamente, muy cercanos a los $-5,8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ que se obtienen con el catalizador comercial de Pt/C.

En cuanto a la eficiencia del proceso en estos materiales, se puede observar que el porcentaje de HO_2^- obtenido oscila entre el 8 y el 14 % en el caso de los *composites* bimetálicos pirolizados a 800°C . Estos resultados señalan que un gran porcentaje de la densidad de corriente obtenida es debida a un mecanismo en el que se produce el intercambio de 4 electrones simultáneamente, por lo que se demuestra que en estos materiales se produce la ORR de manera directa mayoritariamente. En el caso de los materiales pirolizados a 700°C , por un lado, se puede observar como el catalizador Co/NrGO-700-1h muestra un comportamiento muy parecido al catalizador Co/NrGO-800-2h. Mientras que, en el caso de los materiales bimetálicos a 700°C , es importante tener en cuenta la presencia de la fase cristalina de CoTiO_3 además de óxidos de titanio y cobalto, en su estructura. Por esta razón, se ha llevado a cabo también el estudio electroquímico de una muestra comercial de CoTiO_3 con el fin de entender mejor el efecto que puede ejercer esta fase en el comportamiento catalítico de los materiales. A partir de estas medidas, se ha podido comprobar que el CoTiO_3 comercial presenta una actividad muy baja en comparación con el resto de materiales preparados ($E_{\text{ini}} = 0,72\text{V}$ frente a RHE). Además, se puede observar que la densidad de corriente es incluso inferior que la obtenida por el catalizador Ti/NrGO-700-1h, y el porcentaje de H_2O_2 se sitúa en torno al 75%, lo que confirma que este material no es activo para la ORR. Sin embargo, los resultados obtenidos por los materiales bimetálicos TiCo/NrGO-700-1h, TiCo/NrGO-700-2h y TiCo/NrGO-700-3h muestran una actividad mucho mayor que en el caso del CoTiO_3 comercial. Este hecho se debe principalmente a la interacción entre las fases metálicas de CoTiO_3 y los óxidos de cobalto y titanio con el grafeno dopado con nitrógeno, mediante la cual se produce la formación de sitios C-N-Me activos para la ORR [109, 200].

Las pendientes de Tafel calculadas mediante la representación del logaritmo de los valores de j_k obtenidos a partir de los diagramas de K-L frente al potencial permiten obtener con una información más amplia acerca del mecanismo por el que el oxígeno se une a la superficie del electrodo y se produce el proceso de reducción a iones hidroxilo. Para ello, tal y como se

hizo en el capítulo anterior, se han comparado los resultados con la información reportada por Shinagawa et al. para un mecanismo asociativo [34, 39]. Para los catalizadores preparados a 800 °C (**Figura V. 24 – (A)**) se ha podido observar una gran variabilidad en los resultados obtenidos en función del tiempo de pirólisis. Por un lado, el catalizador TiCo/NrGO-800-1h ha mostrado una pendiente de Tafel de 100 mV/dec, lo que indica que en este material el mecanismo mayoritario sería la formación del complejo MO_2^- (**ec. I. 18. – Capítulo I**), el cual estaría relacionada con una pendiente de Tafel de 120 mV/dec. Por otro lado, el catalizador TiCo/NrGO-800-2h presenta una pendiente de 62 mV/dec, que indica que en este caso el mecanismo principal sería la reacción entre el complejo MO_2^- con una molécula de H_2O dando lugar a un ion hidroxilo (**ec. I. 19. – Capítulo I**). Finalmente, en el catalizador TiCo/NrGO-800-3h se ha podido observar una pendiente de Tafel de 130 mV/dec que indica que el mecanismo principal es el mostrado en la **ec. I. 18. – Capítulo I** [39].

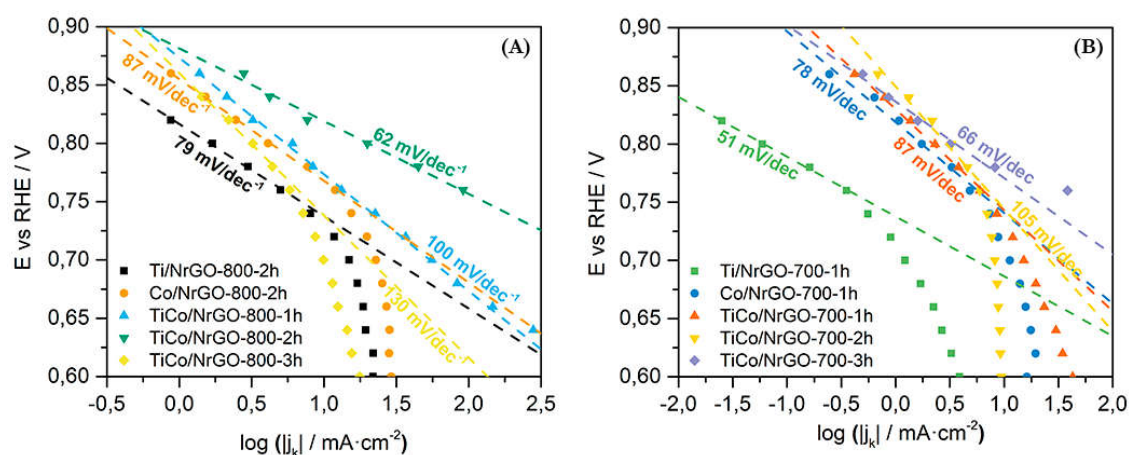


Figura V. 24. Pendientes de Tafel calculadas a partir de los datos de j_k obtenidos de la figura IV. 22 para los catalizadores pirolizados a 800 °C (A) y 700 °C (B).

Por otra parte, en el caso de los materiales pirolizados a 700 °C (**Figura V. 24 – (B)**), en primer lugar, se ha estudiado el comportamiento de los materiales monometálicos, donde se puede ver que el caso del catalizador Co/NrGO-700-1h, la pendiente de Tafel es de 78 mV/dec, valor muy parecido al que se obtiene para el catalizador Co/NrGO-800-2h y que resalta una vez más las similitudes entre estos materiales. Dicha pendiente de Tafel sugiere, así mismo, que el mecanismo de reacción está mayoritariamente compuesto por las reacciones **ec. I. 18 y ec. I. 19**. Por otra parte, el catalizador Ti/NrGO-700-1h muestra una pendiente de Tafel de 40 mV/dec, mucho más baja que la que se obtuvo por el catalizador Ti/NrGO-800-1h, la cual indicaría que el mecanismo mayoritario es la reducción del complejo MO_2H para producir la liberación de un ion hidroxilo, sin embargo, dada la baja

actividad que ha presentado este material, los resultados probablemente estén relacionados con la presencia de alguna reacción de reducción paralela a la ORR. En caso de los materiales bimetalicos, se puede observar que los valores de pendiente son de 87, 105 y 66 mV/dec para los catalizadores TiCo/NrGO-700-1h, TiCo/NrGO-700-2h y TiCo/NrGO-700-3h respectivamente, lo que indica que el mecanismo de reacción se compone mayoritariamente de las reacciones **ec. I. 18** y **ec. I. 19** en el primer caso, en el segundo por la **ec. I. 18**, en el último, por la **ec. I. 19** [39].

Tabla V. 13. Tabla resumen de los parámetros electrocinéticos de los materiales.

Material	E_{ini} (V)	$E_{1/2}$ (V)	$ j_{E=0,3V} $ (mA·cm ⁻²)	n (e ⁻ int)	$ j_{kE=0,82}$ V vs RHE (mA·cm ⁻²)	% HO ₂ ⁻
Ti/NrGO-800-2h	0,89	0,79	4,06	3,5	1,69	13
Co/NrGO-800-2h	0,94	0,82	4,26	3,6	2,46	19
TiCo/NrGO-800-1h	0,95	0,80	5,46	3,8	4,83	10
TiCo/NrGO-800-2h	0,92	0,80	4,56	3,4	7,49	14
TiCo/NrGO-800-3h	0,93	0,80	4,14	3,5	2,20	8
Ti/NrGO-700-1h	0,83	0,69	1,99	3,0	-	8
Co/NrGO-700-1h	0,90	0,78	4,25	3,6	1,08	15
TiCo/NrGO-700-1h	0,92	0,77	4,61	3,1	1,37	18
TiCo/NrGO-700-2h	0,89	0,70	3,01	2,9	2,17	11
TiCo/NrGO-700-3h	0,92	0,80	4,86	3,5	2,41	10
Pt/C (40%)	1,01	0,83	5,87	4	-	<1

V. 2. 2. Actividad de los catalizadores hacia la OER.

La actividad de los catalizadores frente a la OER se presenta en la **Figura V. 25**. En la gráfica **(A)** de la figura se puede observar el comportamiento catalítico de los catalizadores bimetalicos sintetizados a 800 °C junto con el de los monometalicos estudiados en el capítulo anterior. Tal y como se hiciera en el capítulo anterior, a modo de referencia se ha empleado una muestra de IrO₂ como catalizador de referencia para comparar la actividad de los materiales preparados. Por otro lado, en la figura **(B)** se muestra el comportamiento catalítico de los materiales pirolizados a 700 °C en la que, además, se ha incluido el registro de la señal voltamperométrica de la muestra comercial de CoTiO₃.

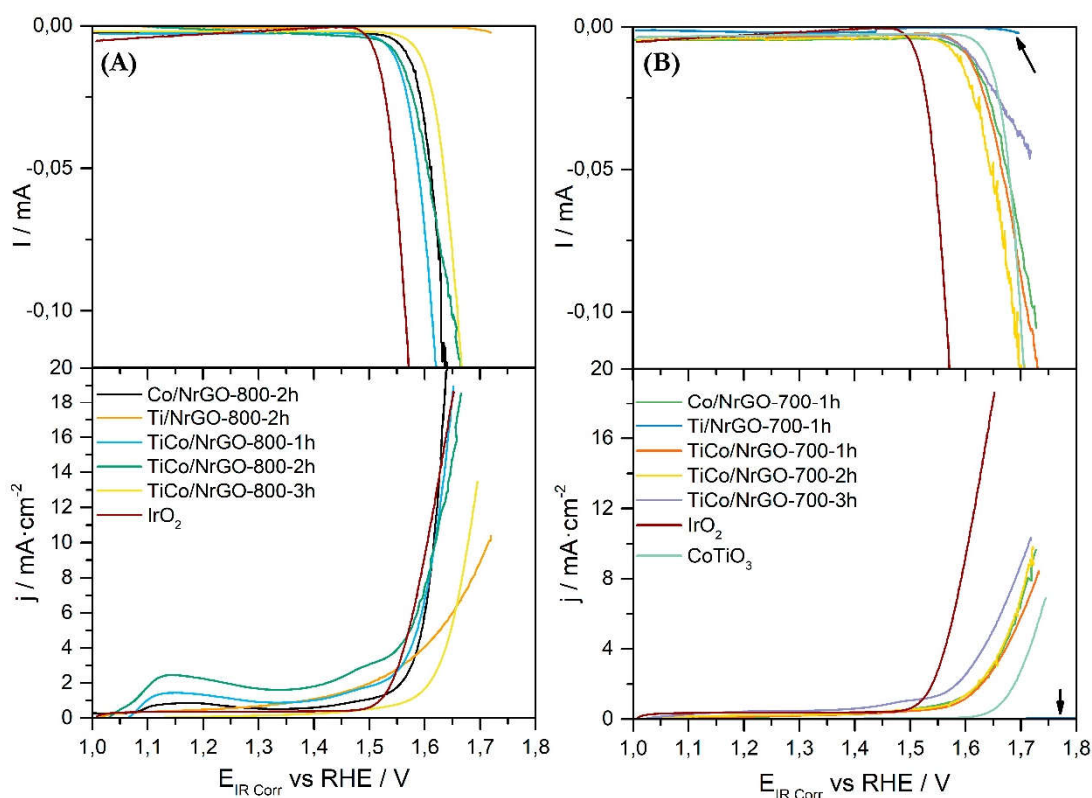


Figura V. 25. Curvas de polarización registradas por voltamperometría lineal con una velocidad de barrido de 0,01 V/s, usando una disolución de NaOH 0,1 M saturada con N₂ como electrolito soporte, con una velocidad de rotación electrodica de 1600 RPM. En la parte superior se obtiene la curva de polarización obtenida por el anillo de Pt y en la inferior la obtenida por el catalizador depositado sobre un disco de carbón vitrificado para los materiales pirolizados a 800 °C (A) y 700 °C (B).

Los resultados mostrados en la **Figura V. 25 – (A)** muestran, por un lado, dos corrientes anódicas entre 1,1 – 1,2 y 1,45 – 1,5 V en los catalizadores pirolizados durante 1 y 2 horas. La primera de ellas se corresponde con la oxidación del cobalto, mientras que, la segunda se desconoce si está relacionada con la OER, o por el contrario es debida a reacciones de anódicas paralelas a ésta. Para determinar esto, se emplea como electrodo de trabajo un RRDE con un anillo de Pt, en el cual se fija un potencial de 0,4 V frente a RHE para llevar a cabo la reducción del oxígeno formado en el disco durante la OER. De esta manera, se produce una señal catódica en el anillo que puede ser usada como mecanismo cualitativo para determinar si la OER se está produciendo. Dicha señal catódica ha sido representada en la parte superior de la **Figura V. 25 – (A)**, donde se puede observar comparando ambas curvas de polarización se puede determinar que todos los procesos anódicos por debajo de 1,5 V se deben a procesos paralelos y no a la OER. Sabiendo esto, se ha determinado que los materiales bimetálicos que muestran los mejores resultados son aquellos pirolizados

durante 1 y 2 horas, siendo aquel pirolizado durante 1 hora el que muestra el valor máximo de densidad de corriente a menores valores de potencial. A diferencia de estos, el catalizador pirolizado durante 3 horas muestra una señal anódica desplazada a valores de potencial más altos, siendo la corriente máxima mucho menor. Para entender mejor el rendimiento de los catalizadores, en la **Tabla V. 14** se muestra la comparación de los valores de sobrepotencial con respecto al potencial de equilibrio de la reacción (1,23 V vs RHE), a un mismo valor de densidad de corriente ($j = 5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ y $j = 10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$). Se puede observar que los materiales pirolizados a 1 y 2 horas muestran valores muy similares de sobrepotencial, siendo éstos muy similares al que se obtiene con el catalizador comercial de IrO_2 , mientras que el catalizador pirolizado durante 3 horas muestra unos valores mucho mayores. Comparando los resultados obtenidos por los catalizadores bimetalicos con los monometalicos estudiados en el capítulo anterior, se puede observar que el catalizador Co/NrGO-800-2h se puede observar que el valor de η a igual valor de densidad de corriente (**Tabla V. 14**) es el mismo que en el caso de los catalizadores bimetalicos pirolizados durante 1 y 2 horas, lo que indica que a corrientes bajas las diferencias no son grandes.

Tabla V. 14. Resumen de los valores de sobrepotencial obtenidos de restar E^0 al valor de potencial obtenido a $j = 5$ y $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Valores de pendiente de Tafel.

Material	η (V) $j = 5 \text{ mA}^{-2}$	η (V) $j = 10 \text{ mA}^{-2}$	Pendiente de Tafel ($\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)
TiCo/NrGO-800-1h	0,360	0,39	110
TiCo/NrGO-800-2h	0,340	0,39	147
TiCo/NrGO-800-3h	0,420	0,45	100
Co/NrGO-800-2h	0,370	0,39	72
Ti/NrGO-800-2h	0,400	0,48	295
TiCo/NrGO-700-1h	0,580	-	128
TiCo/NrGO-700-2h	0,460	0,49	141
TiCo/NrGO-700-3h	0,420	0,48	151
Co/NrGO-700-1h	0,450	0,49	141
Ti/NrGO-700-1h	-	-	-
IrO_2	0,34	0,37	75

Para los materiales pirolizados a 700 °C (**Figura V. 25 – B**) se puede observar que todos presentar un comportamiento muy similar para la OER, a excepción del composite Ti/NrGO-700-1h , el cual carece de actividad alguna. Por un lado, el primer resultado a destacar es que todos presentan un desplazamiento del voltamperograma a valores de sobrepotencial más alto, lo que indica un peor rendimiento catalítico para esta reacción.

Atendiendo a los materiales bimetálicos pirolizados a 700 °C, todos presentan un voltamperograma muy similar, donde el material pirolizado durante 1 hora es el que presenta mayor valor de sobrepotencial a $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, lo que se traduce en que la corriente máxima es la más baja, sin llegar a alcanzar los $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. En el caso de los composites TiCo/NrGO-700-2h y TiCo/NrGO-700-3h se produce un aumento de la corriente a medida que aumenta el tiempo de pirólisis, disminuyendo el sobrepotencial obtenido a ambos valores de densidad de corriente. En cuanto al material Co/NrGO-700-1h presenta un comportamiento similar a los materiales bimetálicos pirolizados a 700 °C, con sobrepotenciales más altos que los obtenidos para el catalizador Co/NrGO-800-2h. Esto indica que el efecto de la temperatura de pirólisis es mayor para la OER que para la ORR, donde no se encontraron diferencias significativas entre ambos materiales.

La gráfica (A) de la **Figura V. 26** muestra las pendientes de Tafel obtenidas para los materiales pirolizados a 800 °C. Por un lado, se puede observar que para todos los materiales bimetálicos el valor de la pendiente se encuentra cercano al valor teórico de 120 mV/dec, lo cual indicaría que en estos materiales el mecanismo de reacción está formado principalmente por la adsorción del anión hidroxilo a la superficie del sitio activo (**ec. I. x**). Lo mismo ocurre en el caso de los materiales pirolizados a 700 °C en los cuales, a excepción del material Ti/NrGO-700-1h que no ha podido ser analizado por la ausencia de actividad, el valor de la pendiente de Tafel es cercana al valor teórico de 120 mV/dec, indicando el mismo mecanismo de reacción para todos los materiales (**Figura V. 27 – (B)**).

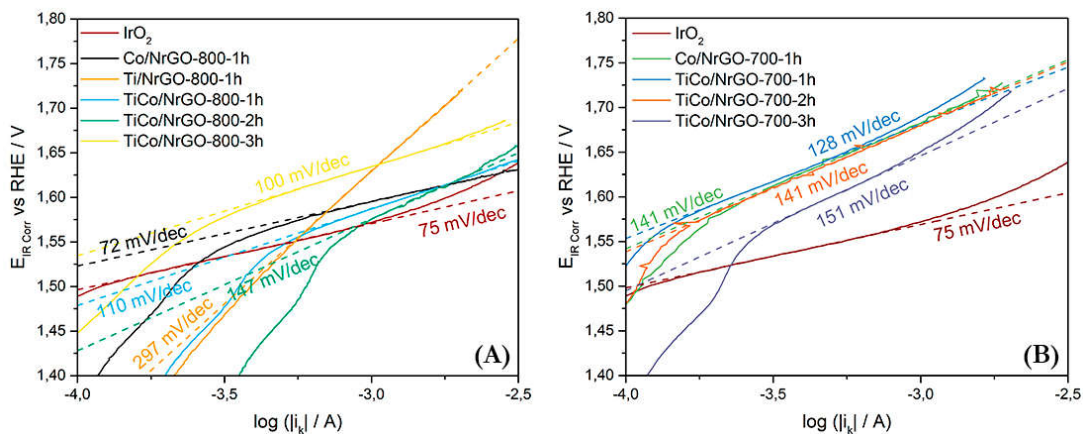


Figura V. 26. Pendientes de Tafel obtenidas mediante el análisis de los datos representados en la Figura V. 25 para los materiales pirolizados a (A) 800 °C y (B) 700 °C.

V. 2. 3. Comportamiento bifuncional de los catalizadores.

El comportamiento bifuncional de los materiales que han presentado los mejores datos de actividad para ambas reacciones se ha presentado en la **Figura V. 27**. Para comparar la bifuncionalidad de los materiales se ha empleado la ecuación descrita en el artículo anterior (**ec. IV. 1**) para determinar el sobrepotencial entre la ORR y la OER. Los resultados se han resumido en la **Tabla V. 15** debido al alto número de curvas de polarización representadas en las gráficas **(A)** y **(B)**.

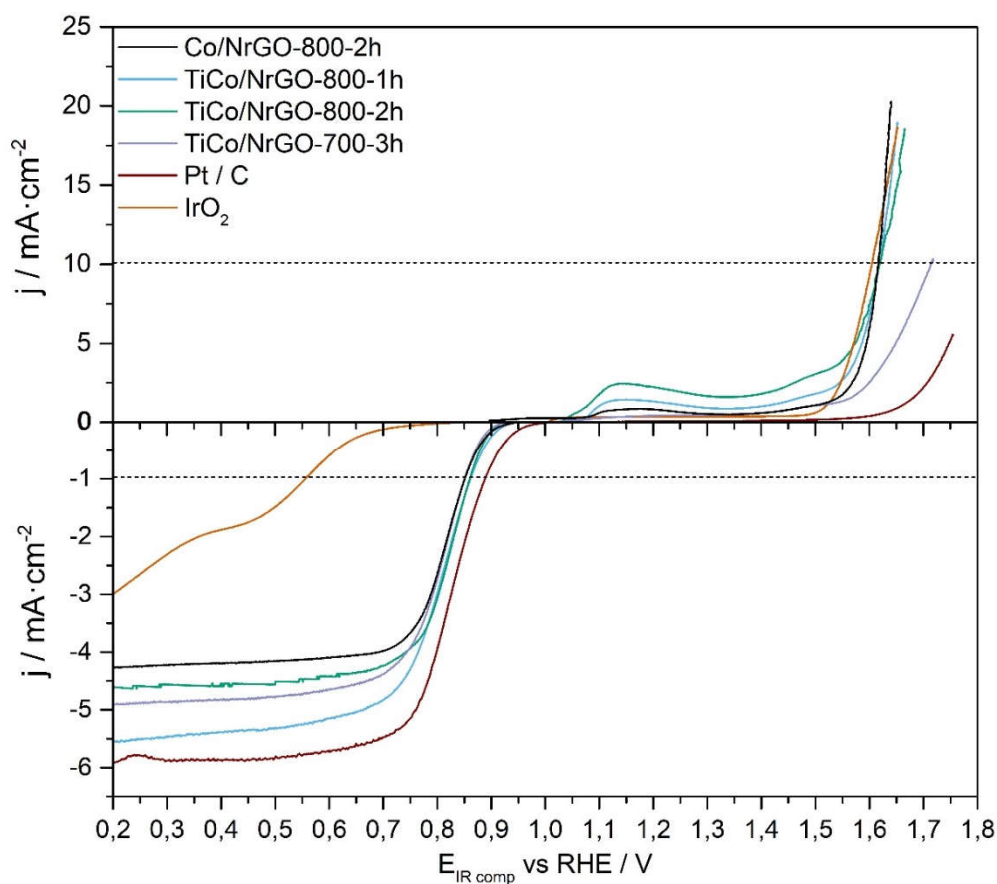


Figura V. 27. Curvas de polarización para la ORR y OER de los catalizadores pirolizados a (A) 800 y (B) 700 °C enfrentadas para ilustrar el comportamiento bifuncional de los materiales.

Los resultados muestran que los catalizadores que presentan el mejor grado de bifuncionalidad son los materiales pirolizados a 800 °C durante 1 y 2 horas, los cuales obtienen un comportamiento muy similar al obtenido por el material monometálico Co/NrGO-800-2h. Los datos de eficiencia se han resumido en la **Tabla V. 15**, de los cuales, es importante destacar que todos los catalizadores preparados presentan un comportamiento bifuncional mucho mejor que para los catalizadores comerciales. De todos

ellos, se ha comprobado que los catalizadores que presentan el mejor rendimiento bifuncional son aquellos pirolizados a 800 °C.

Tabla V. 15. Resumen de los sobrepotenciales entre la ORR y la OER.

Material	$\Delta E_{\text{ORR/OER}}$ (V vs RHE)
Co/NrGO-800-2h	0,750
TiCo/NrGO-800-1h	0,760
TiCo/NrGO-800-2h	0,760
TiCo/NrGO-700-3h	0,860
Pt/C	>0,870
IrO ₂	1,050

V. 2. 4. Ensayos de degradación.

Con el fin de determinar la estabilidad de los materiales preparados se han diseñado dos protocolos de degradación. Por un lado, para la ORR, se ha diseñado un procedimiento nuevo que consiste en el empleo de la técnica de cronoamperometría. El procedimiento consiste en fijar un potencial constante en el que se produzca la reacción de reducción de oxígeno, registrando la evolución de la corriente obtenida con el tiempo. En este caso, el potencial empleado ha sido de 0,6 V, tratando de simular las condiciones de operación que tendría una pila de combustible comercial. A continuación, se ha registrado la evolución de la densidad de corriente durante 4 horas, y se han tratado los datos a fin de obtener un valor porcentual de la evolución de la corriente en base a la corriente inicial. En la **Figura V. 28** se ha representado la disminución de corriente en porcentaje que presentan los materiales pirolizados a 800 °C (**A**) y 700 °C (**B**). En todos los casos se ha representado también el valor de la pérdida de corriente obtenida para el catalizador comercial de Pt/C. En el caso de los materiales pirolizados a 800 °C, se puede observar una clara tendencia al aumento de la estabilidad a mayores tiempos de pirólisis, siendo el material pirolizado durante 2 horas el que obtiene una pérdida de corriente más similar a lo obtenido por el catalizador de Pt/C comercial. Esta tendencia también se observa para los catalizadores pirolizados a 700 °C, donde se puede observar que el catalizador más estable es aquel pirolizado durante 3 horas.

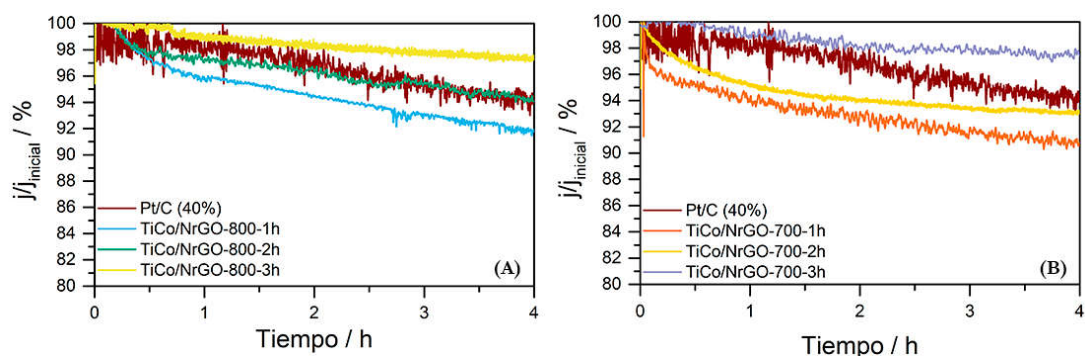


Figura V. 28. Comparación del porcentaje de pérdida de corriente en los materiales bimetalógicos pirolizados a (A) 800 °C y (B) 700 °C a distintos tiempos de reacción, al ser sometidos a un proceso de degradación a potencial constante.

Por otro lado, las gráficas (A) y (B) de la **Figura V. 29** se muestra la estabilidad de los catalizadores para la OER, para lo cual se ha empleado un procedimiento potenciométrico en las mismas condiciones que el empleado en el capítulo anterior para evaluar la estabilidad de los catalizadores monometálicos. En el caso de los materiales pirolizados durante 800 °C se ha añadido también la estabilidad del material Co/NrGO-800-2h con el fin de comparar como afecta la presencia de Ti en los materiales bimetalógicos. En dicha serie el catalizador más estable es el TiCo/NrGO-800-1h, capaz de trabajar más de 3 horas en las condiciones de trabajo establecidas. Así mismo, tanto el composite TiCo/NrGO-800-1h, como el TiCo/NrGO-800-2h, presentan una gran mejoría de la estabilidad frente al catalizador Co/NrGO-800-2h, que había mostrado los mejores resultados en el capítulo anterior, lo que indica que la adición de Ti a los materiales mejora significativamente la estabilidad para la OER a bajos tiempos de pirólisis. En el caso de los materiales pirolizados a 700 °C, se puede observar que la estabilidad es mucho menor que la obtenida para los materiales pirolizados a 800 °C, hecho que está relacionado también con los peores resultados de actividad obtenidos por estos catalizadores para la OER, siendo el catalizador TiCo/NrGO-700-3h el que ha mostrado los mejores resultados de estabilidad de esta serie.

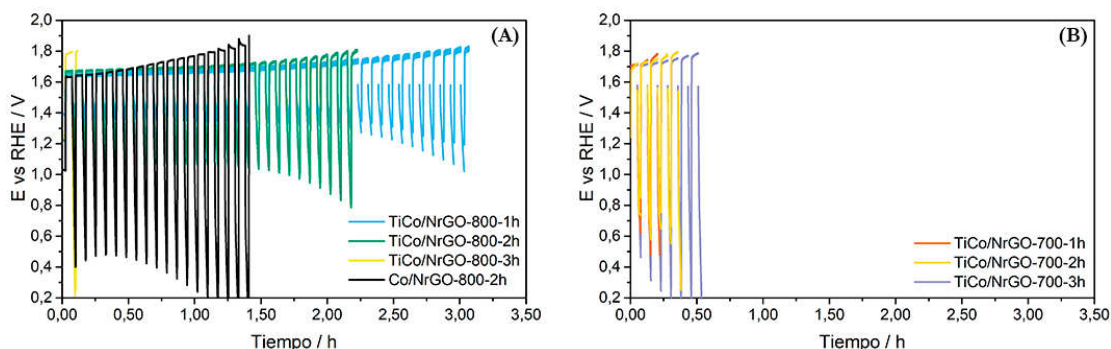


Figura V. 29. Comparación de la evolución del potencial a corriente constante, aplicando un programa basado en la aplicación de $+5/-0,05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ durante 120 segundos para los catalizadores pirolizados a (A) 800 °C y (B) 700 °C.

V. 3. Discusión de Resultados.

Los resultados obtenidos a lo largo de este capítulo han demostrado la gran influencia que ejerce la temperatura de pirólisis en las propiedades fisicoquímicas y electrocatalíticas de los materiales preparados.

Por un lado, en los materiales pirolizados a 800 °C se ha visto la influencia que ejerce el Co en el crecimiento de las fases cristalinas de TiO_2 . Comparando la distribución de fases cristalinas obtenidas por XRD se puede observar cómo los *composites* TiCo/NrGO-800-1h y TiCo/NrGO-800-2h muestran un aumento significativo de la fase anatasa con respecto a los materiales monometálicos de Ti estudiados en el capítulo anterior, indicando un comportamiento similar al que se obtenía en el material Ti/rGO-800-2h . Esto parece indicar que la presencia de Co impide la inserción del N en la estructura de enlaces $-\text{Ti-O-Ti}-$ produciéndose, por tanto, la formación directa de TiO_2 anatasa, que posteriormente se va transformado en rutilo a medida que aumenta la temperatura. Esta inhibición provocada por el Co podría estar producida por la formación de óxidos intermedios Ti-Co , de acuerdo con lo que sugieren los resultados mostrados por Raman. Este fenómeno se correlaciona muy bien con los resultados de contenido en peso de Co determinados por ICP-OES. En el caso del material TiCo/NrGO-800-3h se produce una disminución significativa del contenido en Co, lo que podría indicar que el Co ya no está estabilizado con el Ti ni con el N, lo que permite una mayor interacción entre los átomos de Ti y N, que a largos tiempos de pirólisis producen la estabilización de una red cristalina de TiN .

En el caso de los materiales bimetálicos pirolizados a 700 °C una vez llegada la mezcla a esta temperatura se produce una reacción de estado sólido entre óxidos de cobalto y óxidos de

titanio para dar lugar al CoTiO_3 . Esta estructura es menos estable a largos tiempos de pirólisis, pudiéndose comprobar cómo en el catalizador TiCo/NrGO-700-3h comienzan a detectarse fases cristalinas de Co metálico que no se habían detectado en el TiCo/NrGO-700-1h , y un aumento de la fracción molar de óxido de titanio anatasa [182]. Esto explicaría el hecho de que no se observe CoTiO_3 en los *composites* sintetizados a 800°C , donde parece descomponerse definitivamente en Co metálico y óxido de titanio anatasa, como indica el hecho de que la cantidad de anatasa sea superior a la de los *composites* monometálicos de Ti dopados con nitrógeno y tratados a 800°C .

El estudio de la actividad de los materiales a partir de técnicas electroquímicas ha revelado la influencia que tienen las condiciones de síntesis en el comportamiento catalítico de los materiales. Por un lado, atendiendo a la serie de catalizadores preparados a 700°C , se ha podido observar que el *composite* Ti/NrGO-700-1h ha mostrado una actividad muy baja para ambas reacciones, hecho que se asocia a la ausencia de fases cristalinas de TiO_2 , impidiéndose la formación de vacantes de oxígeno (V_o) [184]. En el caso de los materiales bimetalicos pirolizados a 700°C , donde se ha formado el CoTiO_3 , se ha observado un comportamiento catalítico hacia la ORR muy similar a distintos tiempos de pirólisis, muy superior al obtenido con la muestra comercial de CoTiO_3 . Esto se debe principalmente al efecto sinérgico con el nitrógeno y a un aumento de la conductividad electrónica gracias al grafeno [129, 186]. Comparando dichos *composites*, se ha podido determinar que el *composite* TiCo/NrGO-700-3h ha sido el que ha obtenido los mejores resultados. En todos los casos, destaca la ausencia de especies de Ti^{3+} en superficie, hecho que parece estar relacionado con la formación del CoTiO_3 impidiendo la formación de V_o . De acuerdo con esto, el aumento de actividad del catalizador TiCo/NrGO-700-3h con respecto a los otros dos materiales se debe a una mayor proporción de Co metálico y óxidos de titanio fuera de la de la estructura del CoTiO_3 , tal y como se ha podido observar por XRD.

En el caso de los materiales preparados a 800°C , se ha visto un comportamiento similar hacia la ORR y OER al obtenido por el catalizador Co/NrGO-800-2h , pero incrementando considerablemente la estabilidad gracias a la presencia del titanio, y con una actividad mayor en líneas generales que en el caso de los materiales pirolizados a 700°C . Destaca una vez más la ausencia de Ti^{3+} superficial, hecho que confirmaría una vez más la teoría de que el Co impide la interacción entre el Ti y el N impidiendo, por tanto, la formación de este tipo de óxidos intermedios. Sin embargo, dado que la técnica XPS es una técnica superficial, no se descarta la presencia de estas especies en el seno de los catalizadores. Esto confirmaría los resultados observados por los catalizadores TiCo/NrGO-800-1h y TiCo/NrGO-800-2h , los

cuales presentan un aumento significativo de la actividad con respecto al Co/NrGO-800-2h. Esto podría explicarse por la presencia de V_o (óxido de titanio anatasa y rutilo) que combinadas con los sitios activos formados por el Co y la gran proporción de componentes N-grafítico que presenta este material, darían lugar a un aumento de los sitios activos en el catalizador [180, 186]. En el caso del material TiCo/NrGO-800-3h, la disminución de la corriente límite sugiere que la actividad se ve influenciada por la formación de TiN, la cual disminuiría la formación de sitios activos asociados a la creación de V_o en el TiO_2 . Los test de estabilidad hacia la ORR han revelado un comportamiento similar en los materiales pirolizados a ambas temperaturas, en el que los materiales pirolizados a mayores tiempos presenta una estabilidad mayor.

Los resultados de actividad hacia la OER siguen una tendencia similar a los de la ORR. Por un lado, la serie de catalizadores bimetálicos pirolizados a 700 °C ha mostrado una actividad superior a la obtenida por la muestra comercial de $CoTiO_3$, lo cual demuestra una vez más la importancia de los sitios activos debidos a la formación de especies C-N en la estructura del grafeno. Así mismo, la comparación entre estos materiales tratados a distintos tiempos revela que la formación de sitios activos relacionados con el Co es igual de importante que en el caso de la ORR, confirmando la teoría de que la formación del $CoTiO_3$ bloquea la formación de sitios activos de Co y óxidos de titanio.

En el caso de los materiales bimetálicos pirolizados a 800 °C, la actividad hacia la OER presenta un comportamiento muy similar al obtenido hacia la ORR, donde los catalizadores pirolizados durante 1 y 2 horas son los que presentan el mejor comportamiento. Este aumento de actividad con respecto a los pirolizados a 700 °C confirma la importancia de que el Co y el TiO_2 se encuentren formando fases distintas. Así mismo, se confirma que la presencia de TiN en el TiCo/NrGO-800-3h disminuye la formación de V_o en la estructura del TiO_2 , lo que se traduce en una menor actividad también para la ORR.

Los estudios de estabilidad llevados a cabo hacia la OER, revelan que el catalizador bifuncional TiCo/NrGO-800-1h es el más estable de todos los composites estudiados, seguido del TiCo/NrGO-800-2h y del Co/NrGO-800-2h, siendo los tratados a 700°C, que presentan $CoTiO_3$, y el TiCo/NrGO-800-3h con TiN los menos estables. Por tanto, una disminución de sitios activos juega un papel muy importante en la estabilidad de los materiales.

V. 4. Conclusiones.

Los resultados comentados en el apartado anterior muestran la gran influencia de las condiciones de pirólisis en la naturaleza de los materiales preparados. Factores como la temperatura promueven la formación de distintas fases Ti – Co – N que van a ser determinantes para la formación de sitios activos hacia la ORR y la OER.

Es importante recalcar el efecto negativo que posee la inserción del Co en la estructura del Ti, la cual inhibe la formación de V_o, que han demostrado ser de gran valor para la formación de sitios activos hacia la ORR y la OER. Se confirma, además, la importancia del nitrógeno como heteroátomo para el dopado de la red grafénica por su intervención en la formación de sitios activos hacia ambas reacciones.

Por todo ello, se ha podido demostrar que las mejores condiciones de síntesis para la preparación de catalizadores bifuncionales en medio alcalino, tanto por actividad, como por estabilidad, son aquellas en las que se ha preparado el catalizador TiCo/NrGO-800-1h.

V. 5. Summary.

In this chapter, the sol-gel synthesis method reported in chapter III has been adapted to obtain bimetallic composites. The aim of this chapter is the study of the combined effect of Ti and Co oxides mixed with N-doped graphene to make bifunctional catalysts for the ORR and OER. For this goal, the precursors mixture including urea has been prepared using an atomic relationship 1:1 of Ti-Co precursors. In addition, the effect of the pyrolysis time and temperature has been studied at 700 and 800 °C for 1, 2 and 3 hours. The new catalysts have been labelled as TiCo/NrGO-800-1h, TiCo/NrGO-800-2h, TiCo/NrGO-800-3h, Ti/NrGO-700-1h, Co/NrGO-700-1h, TiCo/NrGO-700-1h, TiCo/NrGO-700-2h and TiCo/NrGO-700-3h. Catalysts have been characterised employing different physicochemical techniques and a three-electrode system for the electrochemical characterisation.

The chapter has been divided in two parts. Firstly, in order to compare results with monometallic composites, the series of catalysts pyrolyzed at 800 °C has been studied. Physicochemical characterisation has showed a very similar chemical composition in those materials pyrolyzed for 1 and 2h, with a metal amount around 40 wt.% where the amount of cobalt is about twice that of titanium, and similar nitrogen content (4-5 wt.%). Nevertheless, *composite* pyrolyzed for 3h have showed a different behaviour. TiCo/NrGO-800-3h show an equal distribution of Co and Ti, and the amount of N is quite high in the *composite* pyrolyzed for 3h (13 wt.%). Encountered crystalline phases by XRD are very similar than those found in monometallic Co and Ti-based catalysts studied in chapter IV, related with the presence of reduced graphite and TiO₂ with anatase, rutile and metallic cobalt structures. Catalysts TiCo/NrGO-800-3h shows also diffraction peaks assigned to TiN.

Raman spectrum of TiCo/NrGO-800-1h, TiCo/NrGO-800-2h and TiCo/NrGO-800-3h at 100 – 1000 cm⁻¹ Raman shifts have been realized in different areas of the catalysts, in order to study the material's heterogeneity. Results confirm a great heterogeneity in each composite, where the presence of TiO₂ rutile and anatase mixed and cobalt species are detected.

The study of the surface chemistry by XPS has been focused on N 1s, Ti 2p and Co 2p orbitals. The deconvolution of N 1s orbital confirms the presence of the main nitrogen species found in monometallic *composites* (N-pyridinic, N-pyrrolic, N-quaternary and NOx species). In addition, Ti/CoNrGO-800-3h *composite* have exhibited one additional band at

396 eV which is related to the formation of Ti-N species. Ti 2p orbital signal in bimetallic *composites* presents a major distortion, but it can be possible to determine the presence of Ti^{4+} from TiO_2 in TiCo/NrGO-800-1h and TiCo/NrGO-800-2h *composites*.

TEM and SEM studies show that TiCo/NrGO-800-1h and TiCo/NrGO-800-2h have similar particle sizes and heterogeneous distribution (10-40 nm), meanwhile TiCo/NrGO-800-3h presents lower nanoparticle size and better dispersion (10-20 nm). The determination of specific area BET values has shown that catalysts pyrolyzed at 1 and 3 h presents similar surface area ($\sim 67 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), but TiCo/NrGO-800-2h have higher values ($90 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), near to the metal-free composite NrGO-800-2h. All the obtained isotherms present similar behaviours which are related to a mesoporous structure.

On the second part of this study have been prepared *composites* pyrolyzed at 700 °C. In order to complete the study, two additional monometallic *composites* have been prepared at the same temperature. All synthesized catalysts have shown the same metallic content, with an equal distribution of Ti and Co percentage. The nitrogen amount is very similar in bimetallic *composites*, being higher with the temperature. Nevertheless, monometallic *composites* have shown a growth of nitrogen content in comparison with monometallic *composites* annealed at 800 °C.

XRD study have revealed some differences in the crystalline composition in comparison with materials pyrolyzed at 800 °C. On the one hand, monometallic Ti/NrGO-700-1h don't have any phase related with Ti or Co, meanwhile bimetallic *composites* have shown an additional diffraction peaks assigned to $CoTiO_3$. The presence of this phase has been confirmed by Raman studies. However, XPS result didn't show any relevant difference between *composites* pyrolyzed at 700 °C and those pyrolyzed at 800 °C.

Characterization of bimetallic materials by TEM and SEM have shown similar nanoparticle sizes in Ti/NrGO-700-1h and Ti/NrGO-700-2h (10-40 nm), meanwhile increases to 10 – 80 nm in Ti/NrGO-700-3h. In addition, HAADF-STEM measures have revealed the presence of $CoTiO_3$.

Polarisation curves recorded in O_2 -saturated alkaline medium at different rotation rate have been employed to calculate K-L diagrams. Calculated j_k values are higher in the bimetallic catalysts. Comparing results at the same temperature, is observed that TiCo/NrGO-800-1h and TiCo/NrGO-800-2h have highest value of j_k than monometallic *composites*.

TiCo/NrGO-800-3h have lower value of j_k , similar to Co/NrGO-800-2h. *Composites* pyrolyzed at 700 °C show -similar values of j_k . TiCo/NrGO-700-3h yielded the highest value.

The number of transferred electrons has been calculated from K-L diagrams in order to determine the main pathway for each composite. All bimetallic *composites* have obtained similar values between 3.0 – 3.8 e^- . In TiCo/NrGO-700-1h and TiCo/NrGO-700-2h the reaction follows a mixed mechanism close to 3 e^- . However, TiCo/NrGO-700-3h , TiCo/NrGO-800-1h, TiCo/NrGO-800-2h and TiCo/NrGO-800-3h show a larger number of transferred electron which indicates that catalytic performance is enhanced.

Linear sweep voltammetry at a rotation rate of 1600 rpm have been used to compare the *composites* electrocatalytic performance. A commercial CoTiO₃ (Alfa Aesar) sample was measured for comparison with *composites* synthesized at 700 °C. The onset potential (E_{ini}) determined for bimetallic catalysts pyrolyzed at both temperatures is around 0.89 – 0.95 V vs RHE. Nevertheless, the analysis of $E_{1/2}$ has shown that catalysts pyrolyzed at 800 °C and TiCo/NrGO-700-3h have similar behaviour, better than TiCo/NrGO-700-1h and TiCo/NrGO-700-2h. The TiCo/NrGO-800-1h catalysts yielded the best performance with the onset potential at 0.93 V vs RHE, higher current density within whole interval of potential studied and larger number of transferred electrons.

Comparing the ORR activity of the three composites pyrolyzed at 700 °C the activity of commercial sole CoTiO₃, it is demonstrated that the interaction of CoTiO₃ with the nitrogen doped graphene enhances the activity towards the ORR. It is well known that nitrogen-doped carbon with transition metal like Co presents good catalytic performance for the ORR in alkaline electrolyte. This fact could explain the better results of these materials and, especially the TiCo/NrGO-700-3h, which have the highest amount of nitrogen in the structure.

Activity towards OER for catalysts pyrolyzed at 800 °C is very similar to the obtained by Co/NrGO-800-2h in the previous chapter. Comparing η values at 5-10 mA·cm⁻², It can be seen how TiCo/NrGO-800-1h and TiCo/NrGO-800-2h show much lower values of 0.36-0.39 V vs RHE and 0.34-0.39 V vs RHE, with low potential increment. Catalysts prepared at 700 °C show higher values of η , which indicates a lower activity towards OER. However, these values decrease with pyrolysis time and TiCo/NrGO-700-3h has obtained the lowest values of η at 5-10 mA·cm⁻² (0.42-0.48 V vs RHE). Comparing with CoTiO₃, *composites* modified with n-dope graphene increase the current density obtained.

Bifunctional performance has been measured for the best catalysts, which have been TiCo/NrGO-800-1h, TiCo/NrGO-800-2h and TiCo/NrGO-700-3h. Bifunctional efficiency rate determined by the difference between the potential obtained at $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ for the OER and $-1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ on the ORR. TiCo/NrGO-800-1h and TiCo/NrGO-800-2h similar $\Delta E_{\text{OER/ORR}}$ values, very similar than Co/NrGO-800-2h. However, TiCo/NrGO-700-3h show larger value of $\Delta E_{\text{OER/ORR}}$ which indicates worse bifunctional behaviour. In all cases, synthesized composites have better bifunctional behaviour than commercial catalysts.

The stability of the catalysts for the ORR have been done using a chronoamperometric method. The measures have been realized applying a constant value of 0.6 V vs RHE and recording the evolution of current along 4 hours. Results have been compared using Pt/C (40 %) as reference. The current change was normalized considering the initial current. TiCo/NrGO-800-1h exhibits the highest current loss ($\sim 8 \%$), meanwhile TiCo/NrGO-800-2h show similar behaviour than Pt/C (40 %) commercial catalysts. TiCo/NrGO-800-3h is the most stable catalysts with a current loss of only 3%. The same stability test was performed with catalysts pyrolyzed at 700 °C. In this case, catalysts treated during 1 and 2 hours exhibited almost the same current loss ($\sim 10 \%$), whereas the composite pyrolyzed for 3h was the most stable catalyst with a current loss of only $\sim 2.5 \%$.

Stability tests for OER were carried out by a chronopotentiometric method with rectangular cycles at 5 mA cm^{-2} for 180 s followed by $-0,1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ during 30 s, with a cut-off potential of 1.9 V vs. RHE. An increase of the OER potential was observed for all the composites. Catalysts pyrolyzed at 800 °C exhibit larger resistance to degradation at lower pyrolysis duration. TiCo/NrGO-800-1h has been the more stable catalysts with more than 40 cycles. *Composites* pyrolyzed at 700 °C exhibit larger resistance to degradation at higher pyrolysis times. Material pyrolyzed during 3 have been the more stable catalysts, resisting 7 cycles. These results show that catalysts synthesized at 800 °C are quite stable than those synthesized at 700 °C.

In conclusion, synthesis method studied in the previous chapter can be adapted for the synthesis of bimetallic *composites* by a sol-gel simple procedure. Pyrolysis temperature and duration appear as important parameters due to its influence in the modulation of the physico-chemical properties, and as consequence, in the electrocatalytic behaviour. *Composites* pyrolyzed at 800 °C presents two separated phases of Ti and Co, meanwhile, those pyrolyzed at 700 °C present a new phase based on CoTiO_3 . This will influence on the activity towards ORR and OER. Catalysts pyrolyzed at 800 °C present better electro-activity for both

reactions cause the presence of separated Ti and Co oxides, which are related with the formation of active sites. Whereas, in the catalysts pyrolyzed at 700 °C, the introduction of Co on the TiO₂ structure, reduce the number of actives sites for both reactions showing lower activity. TiCo/NrGO-800-1h has been selected as the best bimetallic and bifunctional catalysts due to its good activity for both reactions and its stability.

**Capítulo VI: Desarrollo de nuevos
composites bimetálicos de Ti y Co
con *criogeles* de grafeno dopado con
nitrógeno.**

Una de las características encontradas en los catalizadores preparados en los capítulos anteriores era su baja área específica BET que no superaba los 100 m²/g. Por lo que, con el fin de estudiar si un aumento del área superficial de los materiales podría traducirse en una mejora de la actividad catalítica o de su estabilidad, se planteó la del grafeno reducido por estructuras tridimensionales de grafeno conocidas como *criogeles* de grafeno. Las condiciones de síntesis elegidas en cuanto a composición, temperatura de pirólisis y tiempo de tratamiento han sido aquellas que mejor funcionaron en actividad y estabilidad en los anteriores capítulos (40 % en peso Ti:Co (1:1) , y pirólisis a 800°C durante 1h). Adicionalmente, se ha estudiado el efecto de la sal precursora de cobalto en las propiedades fisicoquímicas y electrocatalíticas de los *criogeles* preparados.

VI. 1. Propiedades fisicoquímicas de los *criogeles* sintetizados.

El método de síntesis empleado se describe en el Capítulo III. 3. c. Los composites obtenidos se han denominado TiCo/NGA-Nit, TiCo/NGA-Ac y TiCo/NGA-Clor, en función del precursor de Co empleado. Con el fin de comparar la influencia de cada elemento en las propiedades de los materiales, se ha preparado también un *criogel* de grafeno dopado con nitrógeno en ausencia de precursores metálicos (NGA).

El primer paso ha sido estudiar si, efectivamente, la modificación del método de síntesis ha permitido obtener una mejora del área específica BET. Para ello, se ha llevado a cabo el estudio de las isothermas de absorción mediante fisisorción de nitrógeno. Éstas se muestran en la **Figura VI. 1** donde, por una parte, se ha comparado en la gráfica (A) la isoterma de absorción del *criogel* sin modificar con la del material NrGO-800-1h estudiado en capítulos anteriores, y por otra, se ha representado la isoterma para cada uno de *composites* obtenidos modificando el precursor de Co. En todos los casos, la isoterma obtenida por los distintos *criogeles* preparados ha presentado el mismo perfil de isoterma tipo II que en el caso de los grafenos reducidos. Sin embargo, destaca que la histéresis de tipo H3 que presentan los *criogeles* es mucho menor que la obtenida en los grafenos reducidos. El perfil de estas isothermas sugiere que la mesoporosidad se mantiene también en estos materiales [195]. Las propiedades texturales de los *composites* se han recogido en la **Tabla VI. 1**. Comparando el área específica BET de los dos grafenos dopados sin metales se ha podido determinar que el crecimiento tridimensional de la estructura del grafeno propicia un aumento de 100 m²/g en el área específica. En el caso de los *criogeles* bimetálicos, se obtiene una disminución de las áreas BET con respecto al NGA, que varía en función del precursor de Co empleado, pero todos ellos con valores superiores a los composites bimetálicos de grafeno dopado estudiado

en los anteriores capítulos. Por un lado, los materiales TiCo/NGA – Nit y TiCo/NGA – Ac presentan el mismo valor de área específica, del orden de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ más baja que el *composite* NGA, mientras que el *criogel* TiCo/NGA – Clor presenta un valor cercano al que se obtiene en el *criogel* sin modificar con metales.,

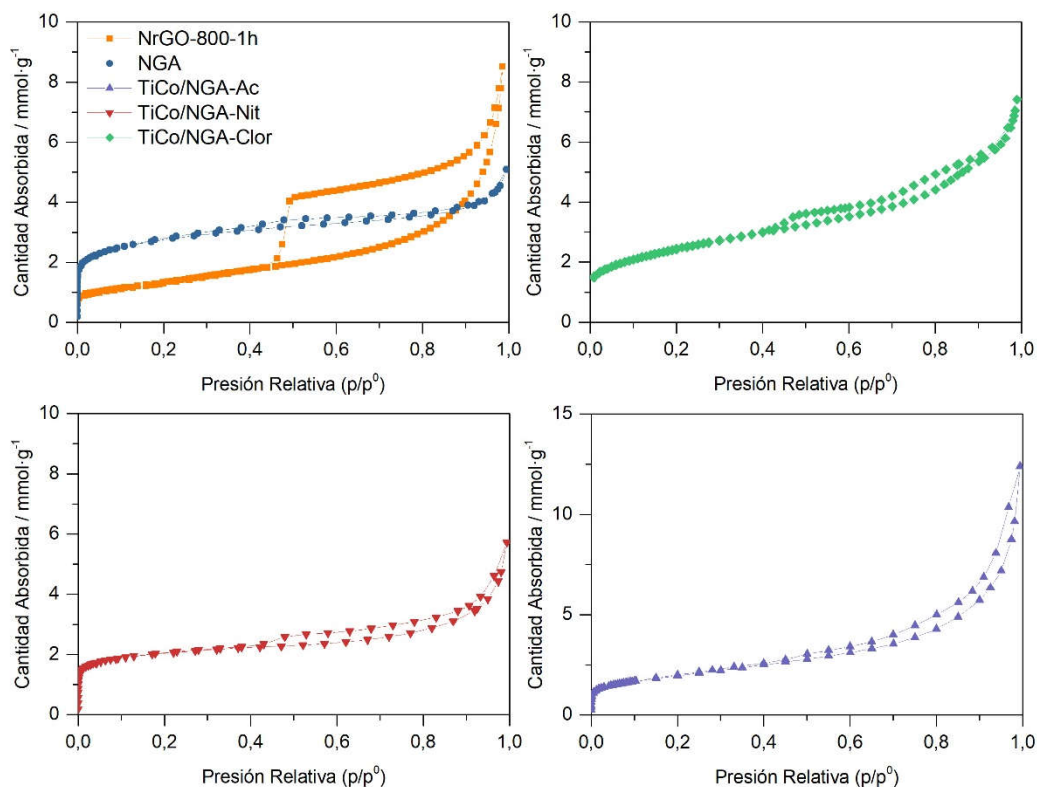


Figura VI. 1. Isothermas de absorción y desorción de nitrógeno de los materiales NrGO-800-1h, NGA, TiCo/NGA-Ac, TiCo/NGA-Nit y TiCo/NGA-Clor.

Los parámetros de volumen y tamaño de poro se han recogido en la **Tabla VI. 1**. Se puede ver como los *criogeles* presentan un volumen de poro muy similar al obtenido en el grafeno reducido, a excepción del material TiCo/NGA-Ac que es aproximadamente el doble que en el resto de *criogeles* preparados. En cuanto al tamaño de poro, en todos los casos se confirma que se encuentra en el rango de la mesoporosidad (2 – 50 nm). Se puede observar cómo dicho tamaño disminuye significativamente en los *criogeles* con respecto a los grafenos reducidos, aunque, al igual que ocurre con el volumen de poro, el material TiCo/NGA-Ac mantiene un tamaño de poro muy similar a éstos.

Tabla VI. 1. Parámetros estructurales obtenidos a partir del estudio de las isotermas de absorción.

Composite	Área BET (m ² /g)	Volumen Poro (cm ³ /g)	Tamaño Poro (nm)
NrGO-800-1h	105	0,25	9
NGA	205	0,18	3,4
TiCo/NGA-Clor	190	0,23	4,8
TiCo/NGA-Nit	156	0,20	5,1
TiCo/NGA-Ac	156	0,43	11,0

Una vez confirmado que las propiedades texturales de los materiales han mejorado mediante le modificación del método de síntesis, se ha llevado a cabo la determinación de la composición química de cada uno de los materiales preparados (Tabla VI. 2)

Tabla VI. 2. Distribución de porcentajes en peso determinados a partir de análisis elemental e ICP-OES.

Material	C (%)	N (%)	Ti (%)	Co (%)
NGA	84	7	-	-
TiCo/NGA-Clor	47	3	15	14
TiCo/NGA-Ac	49	4	22	22
TiCo/NGA-Nit	44	3	23	23

En primer lugar, se puede observar como el contenido total de los metales varía significativamente en función del precursor de Co empleando, oscilando entre un 29 y un 46 % en peso, aunque la relación Ti – Co se mantiene constante en todos los casos. Con respecto al contenido en nitrógeno, los *composites* con metales presentan un contenido en nitrógeno muy similar, entre el 3 y el 4 % en peso, que aumenta al 7 % en el *criogel* sin metal, NGA.

Los difractogramas de rayos-X de los *criogeles* preparados (Figura VI. 2) muestran la aparición del plano (002) del grafito reducido a 26,5°, así como la ausencia del mismo plano a 10,8° debido al óxido de grafito, confirmando la correcta reducción del óxido de grafeno [134]. En los materiales modificados con partículas metálicas se pueden encontrar distintos picos de difracción debidos a la presencia de Ti en las muestras, los cuales se corresponden con los planos de la estructura anatasa (JCPDS No. 21-1272) y rutilo del TiO₂ (JCPDS No. 89-4202) [135, 151-153]. Por otro lado, se encuentran principalmente tres picos de difracción relacionados con la presencia de Co, los cuales se corresponden con los planos de la

estructura cúbica centrada en las caras del Co metálico (JCPDS 15-0806) [178]. Además, en el caso del material TiCo/NGA – Ac se observó la presencia de dos picos a 31,2 y 36,9°, así como un hombro a 44,8°, que se corresponden con los planos (220), (311) y (400) de la estructura cristalina cúbica centrada en las caras de la espinela Co_3O_4 (JCPDS No. 00-042-146) [201-203]. Aunque los planos cristalinos presentes en los *criogeles* preparados son las mismas que las obtenidas en el caso de los grafenos reducidos estudiados en los capítulos anteriores, se puede observar una relación de intensidades distinta, sobre todo en lo que respecta a las estructuras anatasa y rutilo del TiO_2 . Esto se confirma mediante la determinación de las fases molares de anatasa y rutilo ($W_A:W_R$) (Tabla VI. 3), donde los resultados muestran una distribución equitativa de fases anatasa y rutilo en TiCo/NGA-Clor y TiCo/NGA-Nit, sin verse afectada por el precursor de Co utilizado. En el caso del material TiCo/NGA-Ac este cálculo no ha podido ser realizado por falta de picos de difracción con suficiente intensidad para la fase TiO_2 rutilo. Comparando las fracciones molares $W_A:W_R$ de TiCo/NGA-Clor (48:52) con las de TiCo/NrGO-800-1h (38:62), donde el precursor de cobalto es el mismo, se observa que la fase rutilo está más favorecida que la anatasa en los composites con grafeno reducido.

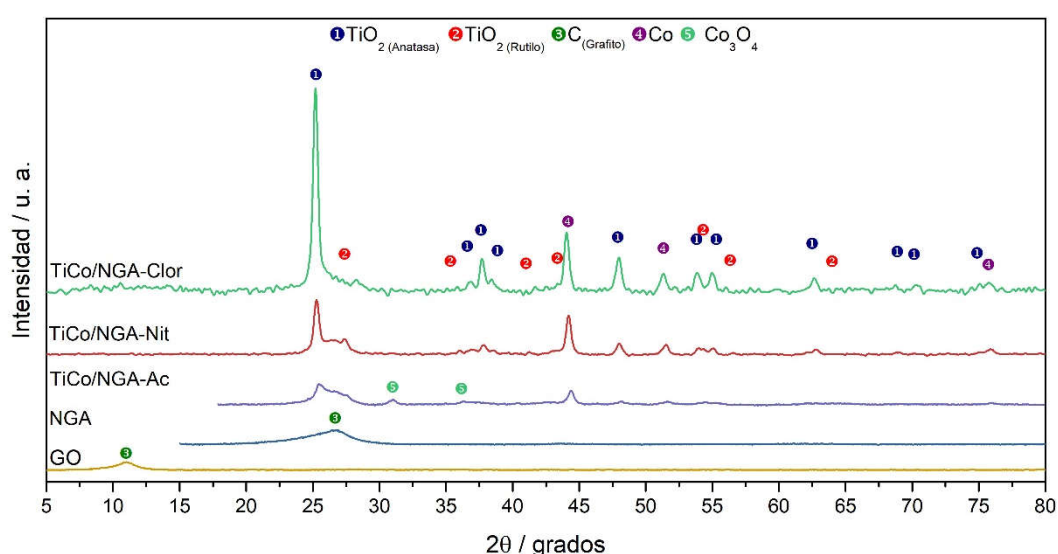


Figura VI. 2. Fases cristalinas determinadas por XRD para todos los materiales preparados.

Para el cálculo de los dominios cristalinos a partir de la ecuación de Debye-Sherrer se han utilizado los mismos planos cristalográficos que en los capítulos anteriores, así como, el plano (220) de las estructuras cúbica centrada en las caras del Co_3O_4 , recogiendo los resultados en la Tabla VI. 3. Analizando la relación de tamaño promedio del plano (002) del grafito se puede observar que las propiedades cristalográficas del grafeno son muy similares a las del

TiCo/NrGO-800-1h, tanto en tamaño de dominios cristalino, como en número de capas de grafeno.

Tabla VI. 3. Distribución de tamaño promedio de cristal y de las fracciones molares de las fases anatasa y rutilo.

Material	Co (nm)	TiO ₂ (ana) (nm)	TiO ₂ (rut) (nm)	Co ₃ O ₄ (nm)	Grafito (nm)	Capas Grafeno	W _A :W _R
NGA	-	-	-	-	2	7	-
TiCo/NGA – Clor	20	17	35	-	3	10	48:52
TiCo/NGA – Nit	21	17	20	-	4	13	47:53
TiCo/NGA – Ac	17	11	-	7	4	13	-

Mediante el análisis de los dominios cristalinos de las fases de Ti se ha determinado que, en el caso de la estructura anatasa, todos los materiales presentan un tamaño muy similar, siendo ligeramente inferior en el *composite* TiCo/NGA – Ac. En el caso de la estructura rutilo se aprecia una diferencia del tamaño de los dominios cristalinos dependiendo del precursor de cobalto, donde el *criogel* TiCo/NGA-Clor muestra un tamaño de aproximadamente 35 nm, muy similar al que se obtenía para *composite* TiCo/NrGO-800-1h estudiado en el capítulo anterior. El tamaño de los dominios cristalinos de la fase Co (111), no se ha visto significativamente afectado cuando el precursor es el nitrato o el cloruro de cobalto. Sin embargo, sí se observa una diferencia significativa cuando el precursor es el acetato de cobalto con la aparición, además, de dominios de Co₃O₄ de un tamaño en torno a 8 nm.

En la **Figura VI. 3 – (A)** se pueden observar los espectros Raman a desplazamientos Raman de entre 100 – 1000 cm⁻¹ de todos los *criogeles* modificados con metales. Para estudiar la heterogeneidad de los materiales se muestran los espectros obtenidos en 2 regiones distintas de la muestra. En la **Tabla VI. 4** se han recogido los desplazamientos Raman principales extraídos de la **Figura VI. 3 – (A)**, así como su asignación en base a lo reportado en bibliografía.

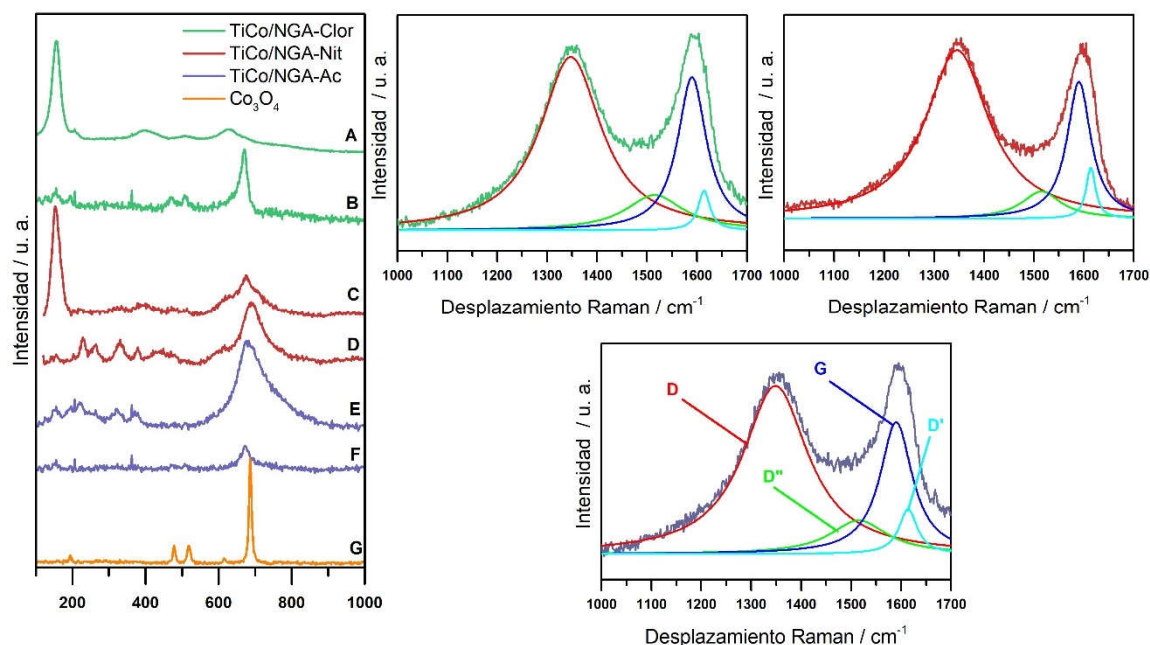


Figura VI. 3. (A) Espectros Raman a desplazamientos de 100 a 1000 cm^{-1} . (B - D) Deconvolución de las bandas D y G de los materiales TiCo/NGA – Clor, TiCo/NGA – Nit y TiCo/NGA – Ac respectivamente.

Los espectros del catalizador TiCo/NGA-Clor son bastante diferentes entre sí, en el espectro (A) se observa exclusivamente la presencia óxido de titanio anatasa [149, 157], mientras que en el espectro (B) se detectan tres bandas correspondientes a los modos vibracionales Eg, F2g y A1g de la estructura espinela del Co_3O_4 [204-207]. Así mismo, en los materiales TiCo/NGA-Nit y TiCo/NGA-Ac, además de la banda a 670 cm^{-1} aproximadamente, correspondiente al modo vibracional A1g del Co_3O_4 , se han encontrado un tercer grupo de bandas a 265, 330, 380 y 690 cm^{-1} (D y E), las cuales son debidas a los modos vibracionales Ag y Eg del CoTiO_3 [199]. Estas estructuras no se han detectado por XRD, probablemente por ser incipientes con tamaños de partículas pequeños. Como ya se comentó en el capítulo anterior, la síntesis de los composites de Ti y Co, utilizando grafeno reducido y cloruro de cobalto como precursor, daba lugar a CoTiO_3 cuando el tratamiento de pirólisis se realizaba a 700°C. Aunque no se han realizado estos estudios con otros precursores de Co, el que puedan observarse en los *criogeles* de grafeno tratados a 800 °C cuando el precursor no es el cloruro de cobalto, parece indicar que la modificación del tamaño del ligando de la sal de Co afecta a la formación de especies de CoTiO_3 .

Tabla VI. 4. Asignación de bandas Raman obtenidas a partir de la **Figura VI. 2**

Material	Desplazamiento Raman (cm ⁻¹)	Asignación (cm ⁻¹)
TiCo/NGA – Clor	155	$E_g(\text{rutilo}) / (\text{Anatasa})$
	206	$E_g(\text{Anatasa})$
	400	$B_{1g}(\text{Anatasa})$
	469	$E_g(\text{Co}_3\text{O}_4)$
	506	$F_{2g}(\text{Co}_3\text{O}_4)$
	628	$E_g(\text{Anatasa})$
	670	$A_{1g}(\text{Co}_3\text{O}_4)$
TiCo/NGA – Nit	151	$E_g(\text{Anatasa})$
	202	$E_g(\text{Anatasa})$
	268	$E_g(\text{CoTiO}_3)$
	331	$E_g(\text{CoTiO}_3)$
	379	$E_g(\text{CoTiO}_3)$
	607	$F_{2g}(\text{Co}_3\text{O}_4)$
	675	$A_{1g}(\text{Co}_3\text{O}_4)$
	689	$A_{1g}(\text{CoTiO}_3)$
TiCo/NGA – Ac	155	$E_g(\text{Anatasa})$
	206	$E_g(\text{Anatasa})$
	263	$E_g(\text{CoTiO}_3)$
	322	$E_g(\text{CoTiO}_3)$
	362	$E_g(\text{CoTiO}_3)$
	672	$A_{1g}(\text{Co}_3\text{O}_4)$
	681	$A_{1g}(\text{CoTiO}_3)$

En la deconvolución de las bandas D y G del grafeno se puede ver como los materiales preparados con los distintos precursores de cobalto muestran una relación de intensidad muy similar, donde destaca la baja intensidad de las bandas D'' y D', en comparación con los grafenos reducidos estudiados en los capítulos interiores. Este hecho revela que la mayoría de los defectos en este tipo de materiales son debidos a presencia de desórdenes dentro de la estructura grafénica, los cuales se encuentran entre dos capas grafénicas. En la **Tabla VI. 5** se han recogido los valores de desplazamiento Raman en los que aparece cada uno de los picos obtenidos. Se puede observar como el material TiCo/NGA-Nit presenta un desplazamiento de la banda G a valores más cercanos a lo obtenido en el GO de partida, mientras que en el caso de los materiales TiCo/NGA-Clor y TiCo/NGA-Ac ésta se encuentra a valores más altos. El valor de I_d/I_g muestra que estos materiales presentan un índice de defectos inferior al que se obtenía en los materiales basados en grafeno reducido. De los *criogeles* preparados en este capítulo, el TiCo/NGA-Nit es el que presenta el índice de defectos más alto.

Tabla VI. 5. *Desplazamientos Raman obtenidos en la deconvolución de las bandas D y G del grafeno.**Comparación de los índices I_d/I_g .*

Material	G (cm^{-1})	D (cm^{-1})	D' (cm^{-1})	D'' (cm^{-1})	I_D/I_G
GO	1581	1350	1610	1520	1,28
TiCo/NGA – Clor	1590	1347	1614	1515	1,06
TiCo/NGA – Nit	1590	1346	1613	1515	1,24
TiCo/NGA – Ac	1590	1349	1610	1515	1,11

En la **Figura VI. 4** se ha representado la deconvolución de los espectros de alta resolución de los orbitales N1s, Ti2p y Co2p de los materiales preparados en este capítulo. Por un lado, la columna de la izquierda muestra la comparación en las bandas obtenidas en el orbital N1s. Tal y como se puede observar en todos los casos, se han obtenido las cuatro bandas correspondientes a las especies N-pirídico, N-pirrólico, N-grafítico y óxidos de nitrógeno. Adicionalmente, se observa en el material TiCo/NGA – Ac un pico a aproximadamente 396 eV que puede ser asignado a especies N-metal, probablemente N-Ti. En la **Tabla VI. 6** se han recogido los valores de energía de enlace, así como la distribución relativa de cada una de las especies observadas. Comparando el *composite* TiCo/NrGO – 800 – 1h con el *criogel* TiCo/NGA – Clor, se aprecia que la funcionalidad de nitrógeno mayoritaria en el *criogel* es la piridínica, mientras que en el grafeno reducido era la pirrólica. Este hecho se repite también en el resto de *criogeles* preparados, donde la funcionalidad piridínica representa en torno al 40 %. En cuanto a la proporción de especies N-pirrólico, N-cuaternario y NO_x no se han encontrado diferencias significativas.

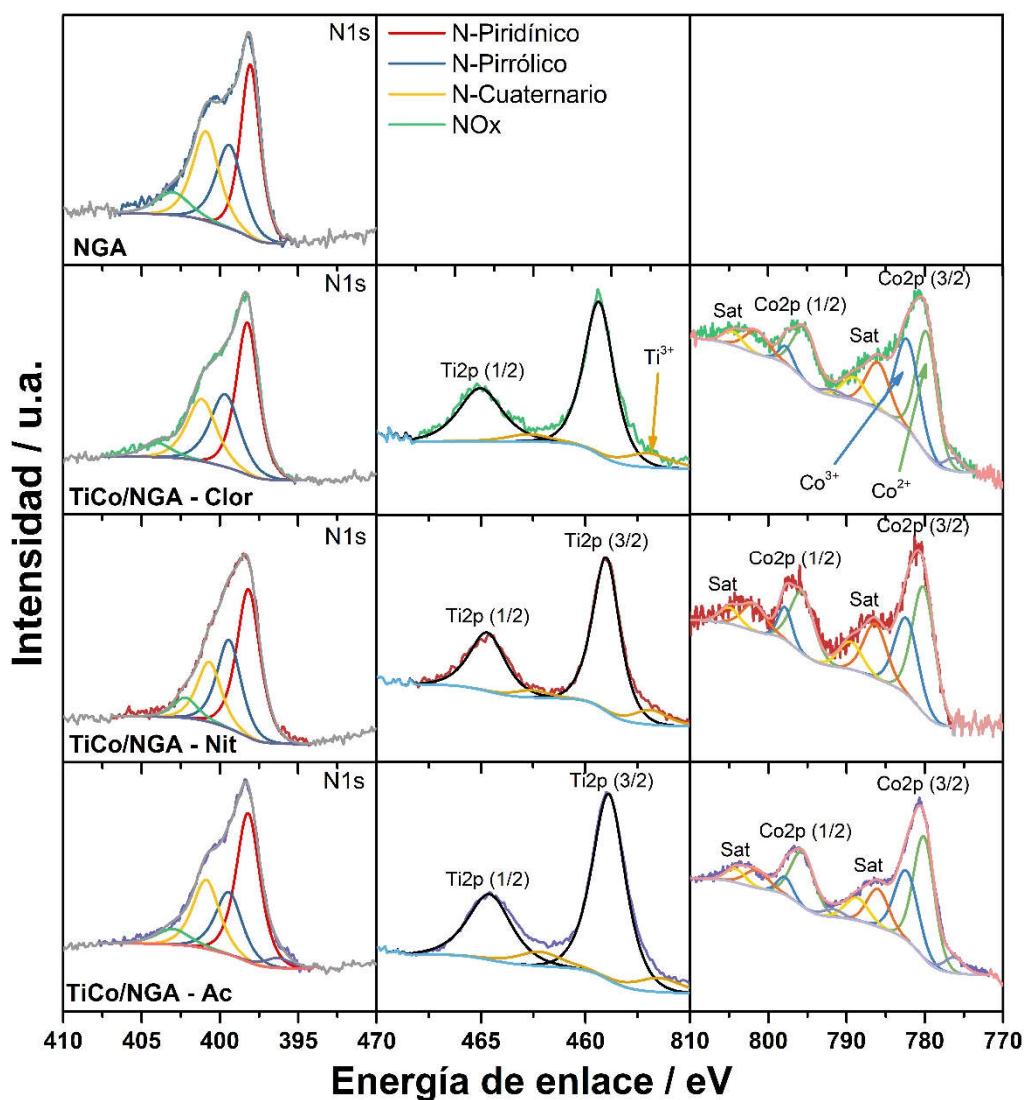


Figura VI. 4. Espectros de alta resolución de los orbitales N1s, Ti2p y Co2p de los *criogeles* preparados.

El análisis del espectro de alta resolución del orbital Ti2p muestra la presencia de Ti^{4+} a aproximadamente 459 eV en la banda Ti 2p 3/2. También se aprecia una señal más pequeña a aproximadamente 457 eV que se corresponde con la presencia de especies de Ti ligadas a N, que podrían presentar estados de oxidación mixtos Ti^{3+} . En cuanto a la proporción de cada banda, se puede observar que todos los materiales bimetálicos presentan una relación muy similar, donde las especies Ti^{4+} representan aproximadamente el 90 % de la señal, mientras que las especies $Ti^{3+}/Ti - N$ representan únicamente el 10 %.

Tabla VI. 6. Energías de enlace de cada uno de los enlaces obtenidos en el análisis por XPS de los distintos orbitales presentes en las muestras preparadas. Entre paréntesis se muestra la distribución relativa de cada una de las especies obtenidas.

Material	N 1s (eV)	Co 2p (eV)	Ti 2p (eV)
NGA	398,05 (39%) 399,4 (25%) 400,89 (27%) 403,00 (9%)	-	-
TiCo/NGA-Clor	398,24 (44%) 399,66 (27%) 401,15 (23) 404,00 (5%)	776,20 (6%) 779,77 (62%) 782,25 (32%)	459,34 (88%) 457,00 (12%)
TiCo/NGA-Nit	398,17 (46%) 399,41 (28%) 400,68 (19%) 402,20 (7%)	780,14 (68%) 782,34 (32%)	458,99 (89%) 456,86 (11%)
TiCo/NGA-Ac	396,30 (3%) 398,20 (45%) 399,43 (21%) 400,87 (23) 403,00 (3%)	776,25 (8%) 780,10 (64) 782,35 (28)	458,88 (88%) 456,86 (12%)

En la deconvolución del orbital Co 2p se puede ver la presencia de óxidos de cobalto Co^{3+} y Co^{2+} de manera mucho más definida que en el caso de los grafenos reducidos estudiados en el capítulo anterior. Además, se observa una banda adicional, que únicamente aparece en los *criogeles* TiCo/NGA – Clor y TiCo – NGA – Ac, a aproximadamente 776 eV que se debe a la presencia de cobalto metálico (Co^0). El análisis de la proporción de cada una de las bandas muestra, al igual que ocurría con el orbital Ti 2p, una relación muy similar en todos los materiales bimetalicos, donde, la banda debida a los óxidos de Co^{3+} supone alrededor del 65 %, mientras que, la banda debida a los óxidos de Co^{2+} representa aproximadamente el 30 %.

Los porcentajes atómicos superficiales determinados del espectro XPS se muestran en la **Tabla VI. 7**, donde, además del porcentaje en peso de cada elemento, se muestra también la relación atómica C/N, Co/N y Ti/N obtenida para cada material preparado.

Tabla VI. 7. Distribución superficial de porcentajes en peso obtenida mediante XPS.

Material	C (%)	O (%)	N (%)	Ti (%)	Co (%)	C/N	Co/N	Ti/N
NGA	87	6	5	-	-	21	-	-
TiCo/NGA-Clor	84	7	3	2	4	30	0,1	0,14
TiCo/NGA-Nit	83	6	4	3	4	23	0,06	0,22
TiCo/NGA-Ac	71	11	4	5	9	21	0,16	0,39

En todos los materiales se puede observar una clara predominancia del porcentaje de carbono en la superficie de los materiales. Así mismo, todos los *criogeles* presentan una composición superficial muy parecida para los heteroátomos C, N y O, exceptuando el caso del *criogel* TiCo/NGA-Ac en el que destaca un incremento del oxígeno superficial. En cuanto a la fase metálica de los materiales modificados con metales, se puede apreciar una disminución del porcentaje metálico superficial en comparación con lo obtenido por ICP – OES para el total de la muestra, lo que indica que gran parte de los metales se encuentran en el interior de la estructura del *criogel*. De todos ellos, el que presenta un mayor porcentaje de metales en superficie es el catalizador TiCo/NGA – Ac, hecho que también se puede apreciar en las relaciones Co/N y Ti/N.

La morfología de los materiales TiCo/NGA-Clor, TiCo/NGA-Nit y TiCo/NGA-Ac analizada a través de SEM se puede observar en la **Figura VI. 5**. Las fotografías (A), (D) y (G), correspondientes a los catalizadores TiCo/NGA – Clor, TiCo/NGA – Nit y TiCo/NGA – Ac respectivamente, se tomaron utilizando un equipo SEM EDX Hitachi TM-1000 de baja resolución para caracterizar la estructura de los materiales tomando imágenes a 2000 aumentos. Todas ellas muestran un crecimiento tridimensional del material grafénico, así como una gran distribución de partículas que, en algunos casos alcanzan un gran tamaño, como es el caso de la partícula encontrada en la imagen (D) del catalizador TiCo/NGA – Nit. Sin embargo, debido a la baja resolución de las imágenes, se tomaron otras usando un microscopio SEM de Campo Philips XL30 S-FEG, cuyos resultados se muestran en las imágenes (B), (E), (H), (C), (F) e (I). En las tres primeras, las cuales fueron tomadas a 5000 aumentos, y que corresponden a los catalizadores TiCo/NGA – Clor (B), TiCo/NGA – Nit (E) y TiCo/NGA – Ac (H), respectivamente, se observa perfectamente la estructura tridimensional del grafeno, así como la formación de poros de distintos tamaños en los tres

materiales. Además, las fotografías tomadas a 20000 aumentos (fotografías (C), (F) e (I)), en las que se alcanza una escala de 200 nm, se han podido encontrar en los materiales TiCo/NGA – Clor (C) y TiCo/NGA – Ac (I) la formación de aglomeraciones de partículas, formando en el primer caso estructuras porosas difíciles de diferenciar del grafeno.

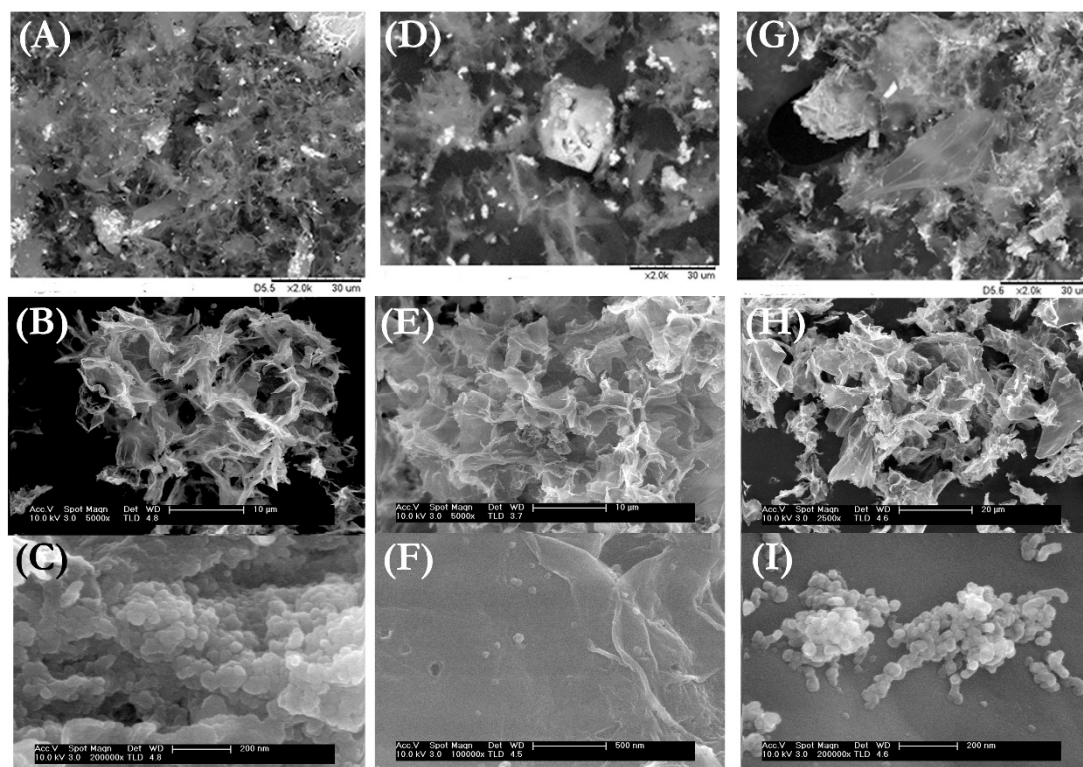


Figura VI. 5. Imágenes SEM a distintos aumentos obtenidas para los *criogeles* TiCo/NGA – Clor (A – C), TiCo/NGA – Nit (D – F) y TiCo/NGA – Ac (G – I).

Un estudio de la morfología de las nanopartículas metálicas aumentando la resolución se realizó con la técnica TEM (**Figura VI. 6**), junto con los histogramas de tamaño promedio de partícula en la **Figura VI. 7**. En todos los catalizadores en general, se observa una dispersión heterogénea de las nanopartículas metálicas a lo largo de las láminas de grafeno, apreciándose zonas con partículas aisladas y homogéneamente dispersas, mientras que en otras zonas puede verse pequeños aglomerados de nanopartículas metálicas. El precursor de cobalto afecta principalmente, a la distribución de tamaños de partícula. En el material TiCo/NGA-Clor el tamaño promedio de partícula es muy heterogéneo y la mayoría de las partículas poseen un tamaño de entre 20 y 50 nm, destacando la presencia de algunas partículas de gran tamaño cercanas a los 100 nm. En el caso del material TiCo/NGA-Nit la mayoría de las partículas se sitúan en un tamaño promedio de entre 10 – 40 nm, aunque se pueden encontrar algún grupo de partículas de tamaño mayor. Finalmente, el material

TiCo/NGA-Ac es el que ha presentado un tamaño de partícula más bajo, donde la totalidad de las partículas se encuentra en su mayoría en una ventana de tamaños de entre 10 y 40 nm.

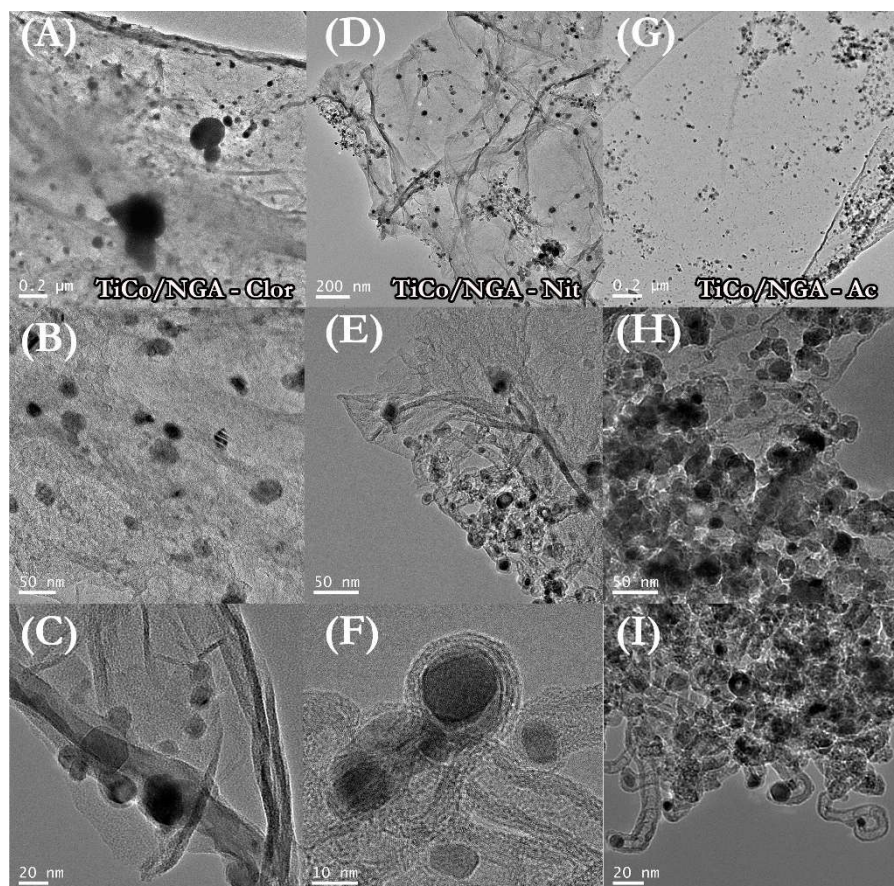


Figura VI. 6. Imágenes TEM a distintos aumentos de TiCo/NGA – Clor (A – C), TiCo/NGA – Nit (D – F) y TiCo/NGA – Ac (G – I).

Sorprendentemente, se ha podido observar la formación de nanotubos de carbono en los *composites* de TiCo/NGA – Nit y TiCo/NGA – Ac, formados a partir del crecimiento sobre las nanopartículas de cobalto.

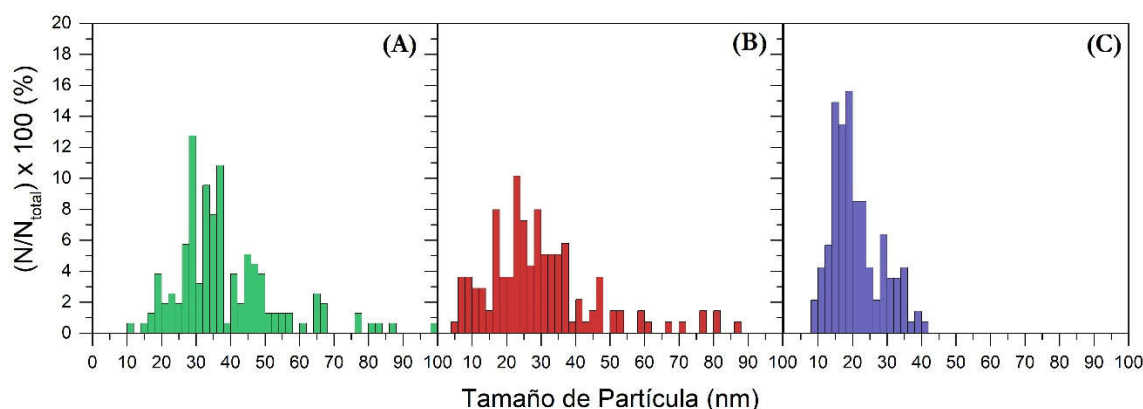


Figura VI. 7. Histogramas del tamaño promedio de partícula en %, calculado a partir de las imágenes TEM de los catalizadores (A) TiCo/NGA – Clor, (B) TiCo/NGA – Nit y (C) TiCo/NGA – Ac.

VI. 2. Caracterización Electroquímica.

VI. 2. 1. Comparación de la actividad de los materiales frente a la ORR.

Las curvas de polarización registradas a distintas velocidades de rotación se han recogido en la **Figura VI. 8**. En los voltamperogramas obtenidos para los *criogeles* modificados con metales (B – D), se ha podido determinar la aparición de una onda de reducción en los *composites* TiCo/NGA-Clor (B) y TiCo/NGA-Ac (C) en torno a 0,7 – 0,8 V frente a RHE. Dicha onda, en el caso del material TiCo/NGA-Clor es mucho más intensa a bajas velocidades de rotación, lo que indica que dicho fenómeno está influenciado por la difusión de la especie electroactiva en el catalizador, por lo que se puede decir que dicha onda es debida a una acumulación de oxígeno en el material. Así mismo, también se puede apreciar en este *composite* aparece un “plateau” bien definido hecho que podría indicar problemas de difusión del oxígeno a través del electrodo, impidiendo que éste alcance todos los sitios activos del material. En el caso del material TiCo/NGA-Ac, la intensidad del pico catódico a 0,8 V frente a RHE es mucho más baja que en el caso anterior, y muestra una menor dependencia con la velocidad de rotación, lo que indica que este catalizador también presenta algunos problemas de difusión. Por otro parte, en el *criogel*/TiCo/NGA-Nit no se han apreciado estos problemas de difusión, destacando la ausencia del pico catódico y la obtención de un “plateau” bien definido, que indica que el proceso únicamente está influido por la difusión de la especie electroactiva del seno de disolución al electrodo [175, 208-210]. Atendiendo al material NGA, se puede observar que las curvas de polarización obtenidas presentan una corriente muy baja

en comparación con el resto de *criogeles*, así mismo, destaca también la ausencia de “plateau” en este material a velocidades de rotación por encima de 400 rpm.

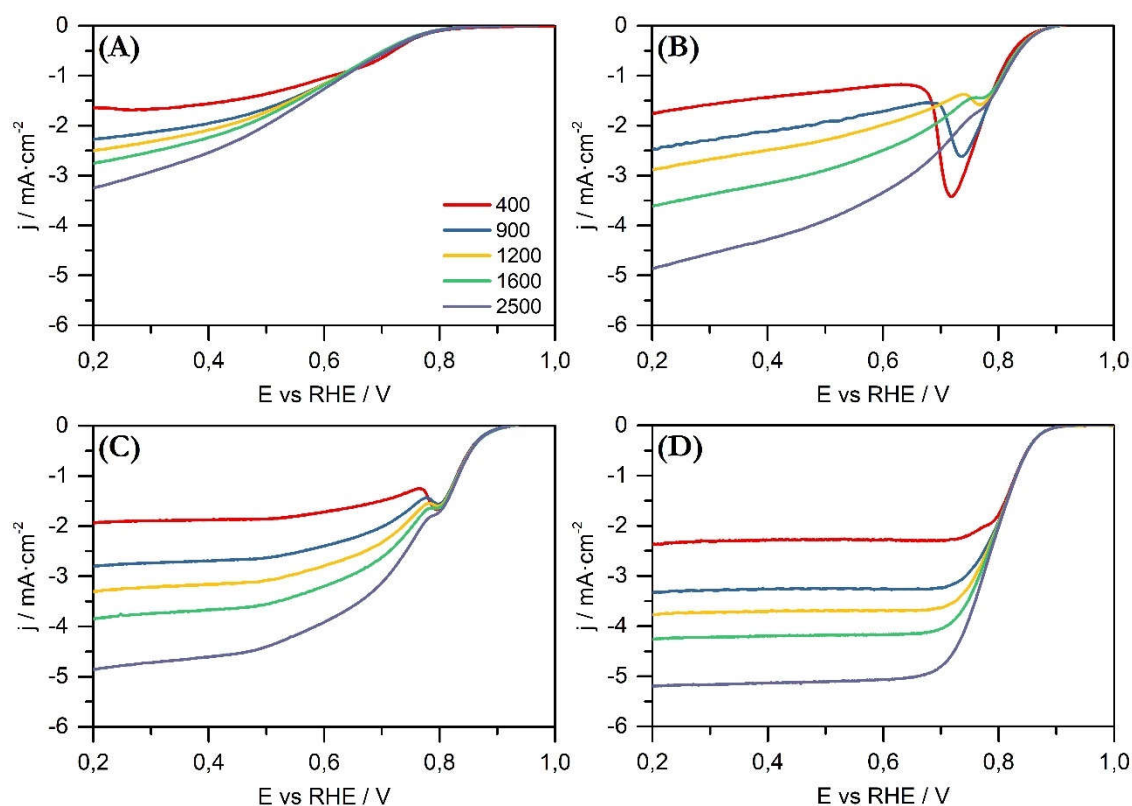


Figura VI. 8. Voltamperometrías lineales a 0,005 V/s a distintas velocidades de rotación eléctrica en una disolución de NaOH 0,1 M saturada en O₂. (A) NGA, (B) TiCo/NGA – Clor, (C) TiCo/NGA – Ac y (D) TiCo/NGA – Nit.

Debido a la presencia del pico catódico presente los *criogeles* TiCo-NGA – Clor y TiCo/NGA – Ac, el cual modifica el perfil de la curva de polarización en la zona de control mixto, en lugar de realizar el estudio de K – L en dicha zona, se va a llevar a cabo en la zona de difusión controlada, en la ventana de potenciales de entre 0,3 y 0,6 V frente a RHE. Los diagramas de K-L obtenidos se muestran en la **Figura VI. 9**. En el caso del material NGA, los diagramas muestran unas líneas de tendencia paralelas, que indican que el mecanismo de reacción es constante en la ventana de potenciales elegida para el estudio, tal y como cabría esperar en la zona de control difusivo. Sin embargo, se puede observar que el valor de $1/j_k$ está muy alejado de cero y, además, cambia de valor a medida que cambia el potencial. Esto indica que, a pesar de realizar el estudio bajo convección forzada, la corriente debida a la componente cinética de la reacción no se encuentra favorecida, lo que podría indicar problemas en la difusión de la especie electroactiva desde el seno de disolución hacia los sitios activos del catalizador, disminuyendo su actividad.

En el caso del material TiCo/NGA – Clor (**Figura VI. 9 – (B)**), además de observarse diferencias en el valor de la ordenada en el origen, lo que estaría indicando problemas de difusión en el seno del electrodo, se ha obtenido un diagrama de K – L en el que los puntos obtenidos no tienen una tendencia lineal. Esto se debe a que la densidad de corriente de las curvas de polarización no aumenta de manera proporcional con el aumento de la velocidad de rotación, lo que indica que el material no cumple las condiciones necesarias para realizar el estudio de su actividad utilizando la ecuación de K – L. Los diagramas obtenidos para los materiales TiCo/NGA – Ac y TiCo/NGA – Nit sí muestran una tendencia lineal, donde las líneas de tendencia resultantes son paralelas y se superponen entre sí, lo que indica, por un lado, que el mecanismo de reacción es constante y, por otro, que el valor de $1/j_k$ no cambia tampoco, por lo que la influencia de la difusión es constante a medida que varía el potencial aplicado. Además, en ambos casos, el valor de $1/j_k$ es cercano a cero, por tanto, el proceso solo está influenciado por la difusión y se puede llevar a cabo la determinación del número de electrones equivalentes a partir de la ecuación de K – L.

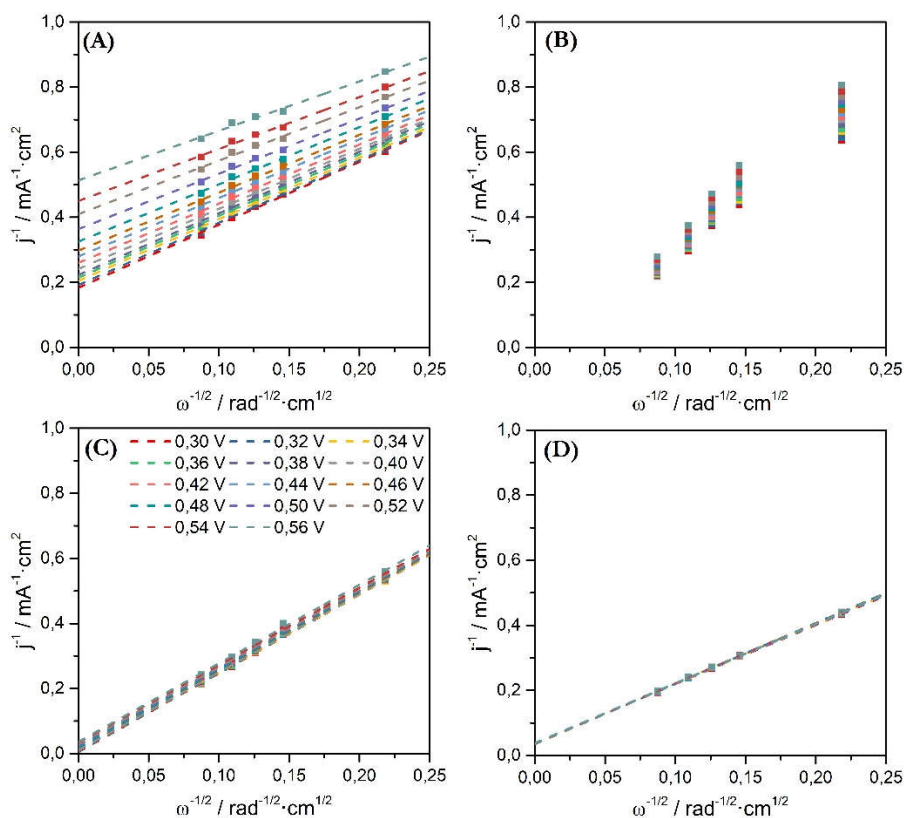


Figura VI. 9. Diagramas de K – L en la ventana de potencial entre 0,3 y 0,56 V, obtenidos a partir de los voltamperogramas a distintas velocidades de rotación electródica representados en la figura V. 8. (A) NGA, (B) TiCo/NGA – Clor, (C) TiCo/NGA – Ac y (D) TiCo/NGA – Nit.

El número de electrones equivalentes se muestran en la **Tabla VI. 8** junto con el resto de parámetros cinéticos obtenidos a partir de la **Figura VI. 10 – (A)**. En el caso del material TiCo/NGA – Clor no se ha podido realizar dicho cálculo al no cumplirse las condiciones de la ecuación de K – L. Para los composites NGA y TiCo/NGA - Ac se ha obtenido un valor de electrones intercambiados muy similar, ligeramente superior a 3 electrones, lo que indica que ambos materiales presentan una distribución mixta de sitios activos para los mecanismos de 2 y 4 electrones. En el caso del material TiCo/NGA – Nit este valor aumenta significativamente hasta los 3,9 electrones, obteniendo un valor muy similar al que presenta el catalizador comercial de Pt/C.

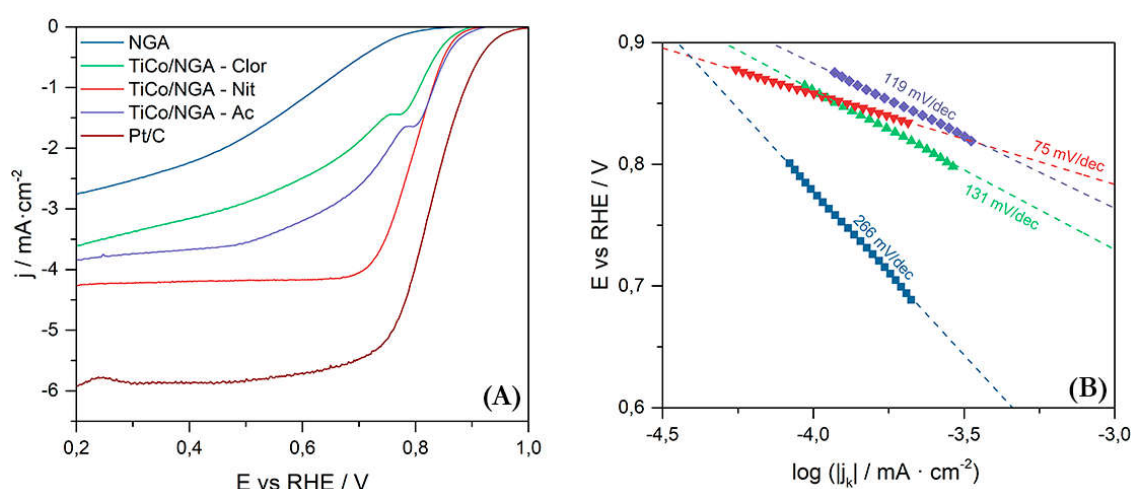


Figura VI. 10. (A) Curvas de voltamperometría lineal de los materiales a 0,005 V/s, a 1600 RPM, en NaOH 0,1 M saturada en O_2 . (B) Pendientes de Tafel obtenidas para cada catalizador.

El potencial de inicio de la reacción obtenido ha sido el aproximadamente el mismo para todos los *composites* modificados con partículas metálicas, obteniéndose un valor de aproximadamente 0,9 V frente a RHE, muy cercano a lo que se obtiene con el catalizador comercial de Pt/C, siendo el *criogel* NGA el que presenta peor actividad hacia la ORR. Sin embargo, el valor de $E_{1/2}$ si muestra variaciones en función del precursor de cobalto elegido. Por un lado, el *composite* TiCo/NGA-Nit es el que ha obtenido el valor más alto (0,79 V frente a RHE), seguido del *composite* TiCo/NGA-Ac (0,75 V frente a RHE) y, finalmente, el que peores resultados ha obtenido es el catalizador TiCo/NGA-Clor (0,71 V frente a RHE). La misma tendencia se observa en el caso de la corriente límite ($j_{E=0,3 \text{ V}}$), donde el catalizador TiCo/NGA-Nit es el que muestra el valor más alto, aunque en todos los casos las corrientes son más bajas que las obtenidas por el catalizador comercial de Pt/C (40 %). En base a estos resultados, se puede concluir que los catalizadores TiCo/NGA-Ac y TiCo/NGA-Nit son los que parecen mostrar una mejor actividad hacia la ORR.

Tabla VI. 8. Tabla resumen de los parámetros electrocinéticos de los catalizadores preparados para la reacción de reducción de oxígeno.

Material	E_{ini} (V)	$E_{1/2}$ (V)	$ j_{E=0,3V} $ (mA·cm ⁻²)	n (e ⁻ transferidos)	Tafel (mV·dec ⁻¹)
NGA	0,85	0,57	2,52	3,3	266
TiCo/NGA - Clor	0,89	0,71	3,38	*	131
TiCo/NGA - Nit	0,91	0,79	4,22	3,9	119
TiCo/NGA - Ac	0,92	0,75	3,74	3,1	75
Pt/C (40%)	1,01	0,83	5,87	4	-

Para el cálculo de la pendiente de Tafel, dado que no ha podido determinarse el valor de j_k en la zona de control mixto, se ha llevado a cabo la aproximación $j = j_k$ en la ventana de potenciales de entre 0,6 y 0,9 V y se han representado los resultados en la **Figura VI. 10 – (B)**. Los valores de las pendientes de Tafel obtenidas muestran un valor de 299 mV/dec para el material NGA, que confirma la baja actividad de este material, ya que este valor no se corresponde con ninguna de las etapas limitantes indicadas por Shinagawa et al [39]. En el caso de los materiales TiCo/NGA-Clor y TiCo/NGA-Ac presentan valores muy parecidos, cercanos al valor teórico de 120 mV/dec, que indicaría que en estos materiales la velocidad de la reacción está es debida principalmente a la reacción de formación del complejo MO^{2-} (**R. I. 18**). Mientras que, el valor obtenido para el material TiCo/NGA-Nit de 75 mV/dec, más cercano al valor teórico de 60 mV/dec, indicaría que la velocidad de la reacción en este material está dada por la reacción entre el complejo MO^{2-} con una molécula de H_2O para liberar un anión OH^- (**R. I. 19**) [39].

VI. 2. 2. Comparación de la actividad de los materiales frente a la OER.

A continuación, se han registrado curvas de polarización en sentido anódico para la determinación de la actividad de los materiales para la OER. En la **Figura VI. 11 – A** se puede observar como todos los materiales presentan una curva de polarización muy similar, independientemente del precursor de cobalto empleado. Por otro lado, aunque el material NGA muestra cierta actividad hacia la OER por sí solo, la adición de metales al material mejora significativamente el comportamiento catalítico de los materiales.

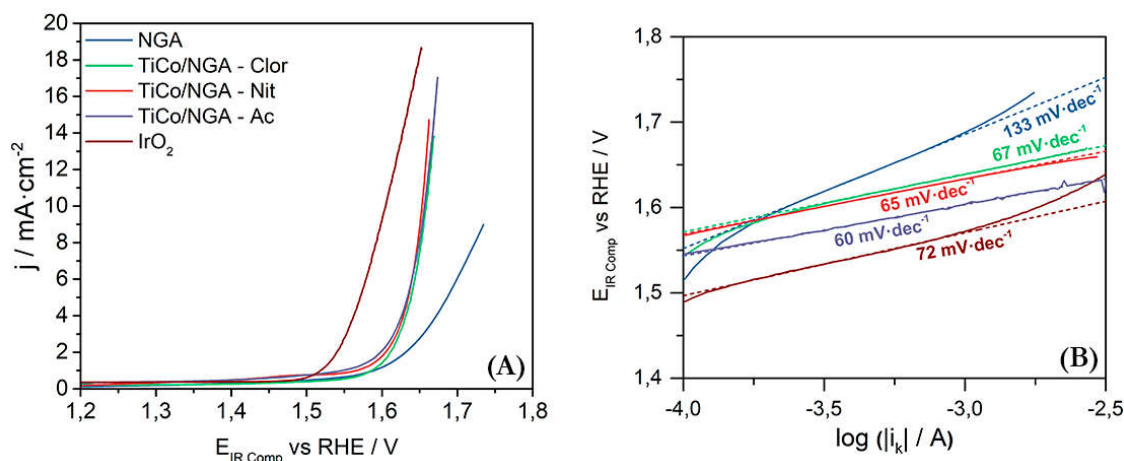


Figura VI. 11. (A) Comparación de la actividad de los materiales preparados para la OER, registrada por voltamperometría lineal a 0,01 V/s en una disolución de NaOH 0,1 M saturada en N₂, con una ω de 1600 rpm. (B) Pendientes de Tafel obtenidas del tratamiento de la señal anódica obtenida para cada uno de los catalizadores.

La variación de la actividad entre los materiales se ha determinado a partir de los sobrepotenciales obtenidos a 5 y 10 mA·cm⁻² con respecto al potencial de equilibrio de la reacción. Los resultados, agrupados en la **Tabla VI. 9**, muestran como todos los *criogeles* presentan el mismo valor de sobrepotencial, del orden de 0,06 V frente a RHE más altos que el obtenido por el catalizador comercial de IrO₂, a ambas densidades de corriente. En el caso del material NGA, ha sido imposible establecer el sobrepotencial a 10 mA·cm⁻² debido a la baja actividad del material, mientras que a 5 mA·cm⁻² muestra un aumento de sobrepotencial de 0,05 V frente a RHE con respecto a los materiales modificados con partículas metálicas.

Tabla VI. 9. Resumen de parámetros electrocinéticos obtenidos para la OER.

Material	η (V) $j = 5 \text{ mA}^{-2}$	η (V) $j = 10 \text{ mA}^{-2}$	Pendiente de Tafel (mV·dec ⁻¹)
TiCo/NGA-Clor	0,41	0,43	67
TiCo/NGA-Nit	0,41	0,42	65
TiCo/NGA-Ac	0,40	0,43	60
NGA	0,46	-	133
IrO ₂	0,34	0,37	72
Pt/C (40%)	-	-	-

El estudio de las pendientes de Tafel representado en la **Figura VI. 11 – B** revela que estos materiales presentan un valor más bajo que en caso del catalizador comercial, lo que indica

una mejora de la actividad catalítica, siendo el catalizador TiCo/NGA-Ac el que presenta un valor de pendiente más bajo.

VI. 2. 3. Comportamiento bifuncional de los *criogeles*.

En la **Figura VI. 12** se han representado las curvas de polarización completas para ambas reacciones, recogiendo los valores de sobrepotencial de entre la OER y la ORR en la **Tabla V. 14**. Los resultados muestran como todos los *criogeles* modificados con Ti y Co presentan una bifuncionalidad muy similar, siendo los catalizadores TiCo/NGA – Nit y TiCo/NGA – Ac los que muestran el sobrepotencial más bajo, mejorando los resultados obtenidos por los catalizadores comerciales de Pt/C (40 %) e IrO₂

Tabla VI. 10. Coeficiente de bifuncionalidad obtenido para los materiales.

Material	$\eta_{\text{ORR/OER}}$ (V vs RHE)
TiCo/NGA-Clor	0,84
TiCo/NGA-Nit	0,82
TiCo/NGA-Ac	0,82
NGA	1,11
IrO ₂	1,05
Pt/C (40%)	>0,87

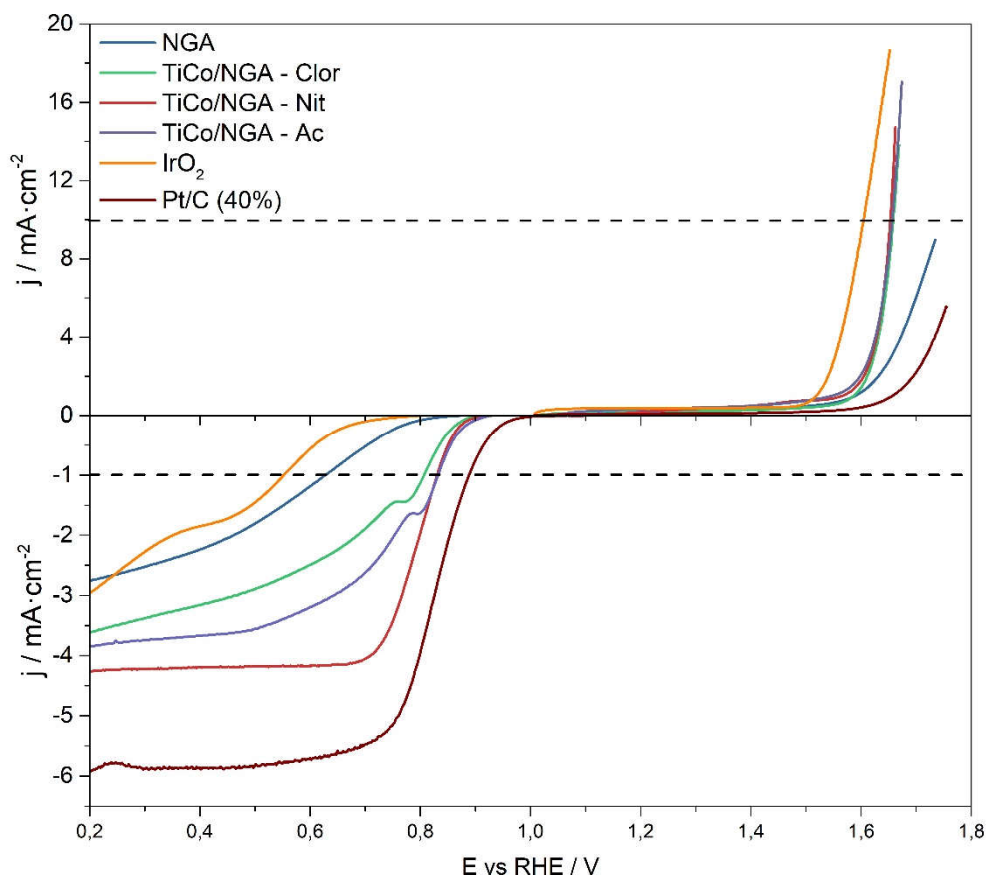


Figura VI. 12. Curvas de polarización para la ORR y OER de los *criogeles* enfrentadas para ilustrar el comportamiento bifuncional de los materiales y su comparación con los materiales comerciales de referencia.

VI. 3. Discusión de Resultados.

En este capítulo se ha visto como la formación de otras estructuras de grafeno como son los *criogeles* de grafeno ha permitido aumentar del orden de 100 m²/g el área específica BET de los materiales bimetálicos preparados, en comparación con el uso de grafeno reducido. Esto viene acompañado de una disminución del tamaño de poro, aunque manteniéndose en el rango de los mesoporos. La distribución de fases metálicas determinadas ha demostrado ser muy similar a la encontrada en los materiales basados en grafenos reducidos estudiados en los capítulos anteriores, principalmente cuando comparamos los catalizadores utilizando el mismo precursor de cobalto (CoCl₂).

Un estudio más detallado teniendo en cuenta distintos precursores de cobalto, ha mostrado algunas diferencias en la estructura de los *composites*. Mientras que las fases cristalinas observadas en los *criogeles* de TiCo/NGA-Nit y TiCo/NGA-Clor (Co y óxidos de titanio anatasa y rutilo) han resultado ser similares a las que presentaba el *composite* TiCo/NrGO-

800-1h, el uso de acetato de cobalto (II) como precursor en el *criogel*/TiCo/NGA-Ac da lugar a fases de TiO₂ mucho menos cristalinas y a la aparición de la espinela de cobalto Co₃O₄, a parte del Co metálico. De igual manera, se ha podido comprobar como el precursor de Co empleado afecta también a la distribución del tamaño de las nanopartículas metálicas, siendo inferior con el acetato de cobalto (II). Los estudios realizados por Raman, donde puede verse estructuras amorfas que no se observan por XRD, indican la presencia de CoTiO₃ en los *composites* TiCo/NGA-Ac y TiCo/NGA-Nit, demostrando que el uso de distintas sales de Co como precursores puede afectar a la formación de otros óxidos mixtos de Ti-Co. Es interesante comentar la presencia de nanotubos de carbono en los *composites* TiCo/NGA-Ac y TiCo/NGA-Nit, que se forman a partir del crecimiento sobre las nanopartículas de cobalto. Por otro lado, mediante los estudios realizados por XPS de los *criogeles* se observa un mucho menor contenido metálico en la superficie, en comparación con los *composites* obtenidos con grafeno reducido.

Los estudios de actividad muestran un comportamiento catalítico muy similar en los *criogeles* preparados tanto para la ORR como para la OER, donde la adición de partículas metálicas a la fase carbonosa mejora las propiedades electrocatalíticas de los materiales, tal y como ya se ha visto en los capítulos anteriores. Sin embargo, destaca la disminución de la actividad de los materiales con respecto al catalizador TiCo/NrGO-800-1h, a pesar del aumento del área específica BET y sobre todo teniendo en cuenta las similitudes que hay en las propiedades fisicoquímicas entre estos materiales, que sugieren la formación de sitios activos de naturaleza similar.

Teniendo en cuenta el análisis de las bandas D y G del grafeno a partir de Raman, se ha podido observar una menor intensidad de la banda D', la cual está asociada a presencia de grupos funcionales oxigenados intercalados entre las capas de grafeno. Esta disminución significativa de grupos oxigenados podría afectar negativamente a la polaridad del *criogel* afectando a su mojabilidad. Este hecho emperoraría la difusión del oxígeno en fase líquida impidiendo que alcance correctamente los sitios activos del catalizador, influyendo negativamente en los resultados obtenidos mediante el uso de una celda electroquímica de tres electrodos utilizando un electrodo de disco rotatorio (RDE) como electrodo de trabajo [211]. Además, es importante tener en cuenta que los *criogeles*, en general, presentan un bajo tamaño de poro, cercano a los microporos, y con baja cantidad metálica disponible en la superficie como se ha visto por XPS, lo que indica que, si no existe una buena difusión del oxígeno a través de los poros de los *criogeles*, la actividad puede disminuir.

En un estudio publicado por Xianxia et al. [212] se estudia el efecto del precursor de cobalto para la preparación de catalizadores sobre fase carbonosa hacia la ORR, se llega a una conclusión parecida a la obtenida en este estudio, en la que el catalizador preparado usando cloruro de cobalto (II) es el que presenta peores propiedades electrocatalíticas, mientras que el mejor catalizador es el que se ha preparado usando acetato de cobalto (II) como precursor. Sin embargo, esto no ocurre en los *criogeles* preparados en esta tesis doctoral, donde el catalizador que mejores resultados muestra es el TiCo/NGA-Nit, aunque al haberse observado problemas de difusión en las medidas electroquímicas no parece que los resultados sean muy concluyentes.

En base a esto, todo parece indicar que el método de medida empleado, basado en un sistema de tres electrodos donde el oxígeno se difunde a través del electrolito soporte, no es adecuado para realizar las medidas electroquímicas de actividad. Por tanto, se hace necesaria la búsqueda de nuevos sistemas electroquímicos avanzados que permitan determinar la influencia del uso de *criogeles* de grafeno, así como el efecto de los distintos precursores de Co.

VI. 4. Conclusiones.

La modificación del método de síntesis para la obtención de *criogeles* de grafeno en lugar de grafenos reducidos ha permitido aumentar del orden de $100 \text{ m}^2/\text{g}$ el área específica BET de los materiales bimetalicos preparados.

Siguiendo el procedimiento de reducción térmica que en el caso del material TiCo/NrGO-800-1h, se ha observado que la naturaleza química de las fases activas de los *criogeles* preparados es muy similar a la obtenida por los grafenos reducidos, por lo que se deduce que el uso de una fase carbonosa diferente no afecta a las propiedades de la fase metálica.

Sin embargo, el estudio de las propiedades electroquímicas ha revelado un peor comportamiento catalítico de estos materiales, que parece estar problemas en la difusión del oxígeno en los *criogeles* bimetalicos.

VI. 5. Summary.

In this chapter the synthesis method reported in chapter III has been modified in order to obtain a new n-doped graphene structure called *cryogel* with high specific BET area. The aim of this work is the synthesis of *composites* based on *cryogels* with the purpose of increase the low specific BET area presented by reduced graphene structures studied in previous chapters. To do this, the synthesis method have been modified adding a hydrothermal method to promote the three-dimensional grown of graphene sheets. Synthesis condition chosen were those which have showed the best performance in the previous chapter (40 % wt metal amount with atomic relationship 1:1 Ti-Co, and 800° C and 1h as pyrolysis conditions). The synthesis route followed is described in chapter III. 3. 3. In addition, the influence of the Co precursor has been studied employing three different Co salts ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Obtained *cryogels* have been labelled as NGA, TiCo/NGA-Clor, TiCo/NGA-Nit and TiCo/NGA-Ac.

The absorption isotherms have shown that all the obtained materials increase significantly its BET area around $100 \text{ m}^2/\text{g}$ compared with reduced graphene-based *composites*. All the *cryogels* presents a type II absorption isotherm with a H3 hysteresis profile which indicates that these materials are mesoporous. Chemical composition determined by ICP-OES revealed that the metal amount and distribution are affected by the employed Co precursor, meanwhile, nitrogen amount is equal in all bimetallic *composites*. Crystalline phases determined by XRD are very similar than founded in the catalysts pyrolyzed at 800 °C in the previous chapter. Only TiCo/NGA-Ac has presented a different group of peaks which correspond to Co_3O_4 phase. Analysis on crystallographic planes size has showed that TiO_2 rutile phase is influenced by Co precursor.

Raman studies of G and D graphene bands reveals that D' band has lower intensity than reduced graphene-based materiales. This indicates that the number of defects due to the presence of oxygenated species is lower in *cryogels*, so the most part of the defects found in these materials are in the graphenic structure. XPS results reveals that all bimetallic *cryogels* have similar properties, where N-pyridinic is the predominant nitrogen specie. The chemical composition on the surface is very similar in all *cryogels*, but TiCo/NGA-Ac is the one which have the higher amount of metallic species, increasing the value of Co/N and Ti/N parameters.

Although bimetallic *cryogels* have shown properties very similar, the studies realized by SEM and TEM have revealed two main differences between them. Firstly, in TiCo/NGA-Nit and TiCo/Ac is possible to see the formation of carbon nanotubes. In addition, some changes in the particle's sizes have been determined by the analysis of the histograms, determining that *composite* TiCo/NGA-Ac have lower particles size than the other bimetallic *cryogels*.

Catalysts performance towards ORR have been performed by the electrochemical procedures reported in previous chapters. Polarisation curves at different ring rotate speed have showed proportional increasing of current density. Nevertheless, TiCo/NGA-Ac and TiCo/NGA-Clor have shown one cathodic peak around 0,8 V vs RHE which modify the curve making impossible to determine the K-L diagrams in the mixed control region so, in order to determine the transferred electron number, this study have been realized in the diffusion control region. K-L diagrams have shown that TiCo/NGA-Clor doesn't fulfil the K-L equation so it can't be possible to determine the transferred electron number. K-L diagrams for TiCo/NGA-Ac and TiCo/NGA-Nit have revealed that the number of transferred electrons is 3.1 for TiCo/NGA-Ac and 3.8 for TiCo/NGA-Nit. The onset potential (E_{ini}) and half wave potential ($E_{1/2}$) obtained is very similar in all bimetallic *cryogels* ($\sim 0,9$ V vs RHE), which is close to the value obtained for the best reduced graphene-based materials. The value of $E_{1/2}$ is higher for TiCo/NGA-Ac and TiCo/NGA-Nit. Activity towards OER is quite similar for all bimetallic *cryogels* with no remarkable difference between them. In addition, through the comparison of $\Delta E_{OER/ORR}$ values, it has been determined that the catalysts with the best bifunctional performance are TiCo/NGA-Ac and TiCo/Nit, showing the same values.

Can be concluded that the syntheses of nitrogen graphene-based *cryogels* increase the specific BET area around $100 \text{ m}^2/\text{g}$ comparing with reduced graphene-based materials. In addition, the use of different Co precursors affects to the physicochemical properties of obtained materials.

Electrochemical measures have revealed that the bests bifunctional catalysts are TiCo/NGA-Ac and TiCo/NGA-Nit. Nevertheless, the diffusion problems found make necessary the use of advanced electrochemical methods to deepen in the electrochemical properties of this *composites*.

Capítulo VII: Técnicas electroquímicas avanzadas.

En este capítulo se ha llevado a cabo el estudio de la actividad electrocatalítica en sistemas electroquímicos avanzados de algunos de los materiales estudiados a lo largo de la presente tesis doctoral. Los materiales compuestos seleccionados provienen tanto de la serie de materiales preparados con grafeno reducido, como es el catalizador TiCo/NrGO-800-1h, como de aquellos materiales basados en *criogeles* de grafeno, como son el TiCo/NGA-Ac y TiCo/NGA-Nit. Las técnicas electroquímicas avanzadas recogidas en este capítulo son el electrodo de difusión de gases (GDE), descrito en profundidad en el capítulo III. 5. 2, cuyas medidas fueron realizadas en los laboratorios del grupo “Celle a Combustibile ad Alcol Direto ed Elettrolisi” del “Istituto di Tecnologie Avanzate per l'Energia "Nicola Giordano (ITAE)”” durante una estancia de investigación de tres meses en Messina, y un sistema prototipo de pila de combustible regenerativa, descrito en el capítulo III. 7. El empleo de estas técnicas permite la obtención de corrientes más altas que las obtenidas por un RRDE, lo cual permite estudiar el comportamiento de los materiales en condiciones de trabajo más cercanas a un dispositivo comercial.

VII. 1. Electrodo de difusión de gases.

Una forma de evitar los problemas de difusión detectados en las medidas electroquímicas realizadas principalmente a los composites basados en *criogeles* de grafeno, es la utilización de una configuración de electrodo de difusión de gases como la que se muestra en la **Figura VII. 1**. Como ya se explicó en el capítulo III, el uso de un GDE permite eliminar estos problemas de difusión, ya que los gases empleados para la realización de las medidas se difunden directamente sobre el catalizador, eliminando por completo la influencia de la difusión de la especie electroactiva en disolución.

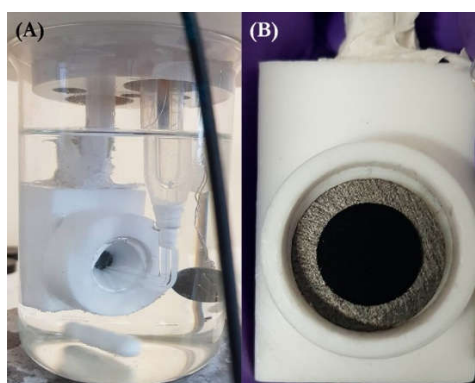


Figura VII. 1. Sistema de tres electrodos empleado para la realización de las medidas electroquímicas usando un GDE como electrodo de trabajo.

Como paso previo a la caracterización electroquímica, se ha empleado la técnica de impedancia electroquímica (EIS) para registrar los diagramas de Nyquist, los cuales permiten estimar la resistencia de la disolución. En la **Figura VII. 2 – (A)** se pueden ver los diagramas obtenidos en cada uno de los materiales estudiados en este capítulo.

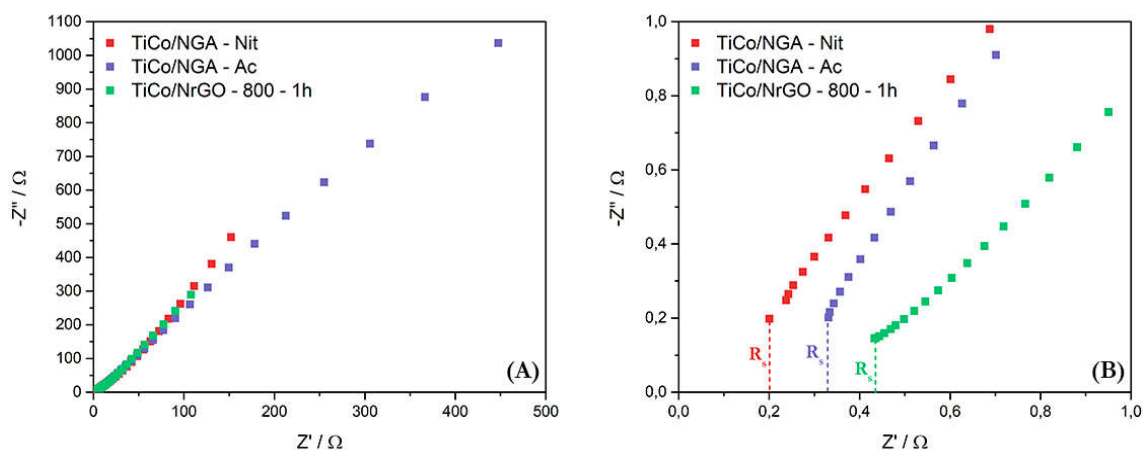


Figura VII. 2. Digramas de Nyquist obtenidos por EIS en una disolución de KOH 6M para cada uno de los materiales estudiados en este capítulo. La gráfica (A) muestra el diagrama completo y la (B) la zona de alta de altas frecuencia ampliada.

Dado que todos los materiales presentan una señal muy similar, se ha mostrado en la **Figura VII. 2 – (B)** una ampliación del diagrama en la zona de altas frecuencias. Con esta ampliación se puede determinar el valor de la resistencia de la disolución (R_u), tal y como se explicó en el **Capítulo III. 6. 4. 6**. Sin embargo, en este caso no se han obtenido valores de Z' a Z'' igual a cero, por lo que se ha extrapolado el primer punto del diagrama para la obtención del valor de R_u (línea discontinua en la (**Figura VII. 2 – (B)**)). En todos los casos se ha conseguido un valor de R_u próximo a 0, minimizando la influencia de la resistencia en el sistema electroquímico.

VII. 1. 1. Comparación de la actividad frente a la ORR.

En la **Figura VII. 3 – (A)** se muestran las curvas de polarización obtenidas en las condiciones de medida descritas en el capítulo III. 6. 4. 4, para los catalizadores estudiados en este capítulo. Además, con el fin de comparar el carácter bifuncional de los materiales con el de los catalizadores comerciales usados como referencia, se han incluido también las curvas de polarización del Pt/C (40%) y del IrO₂.

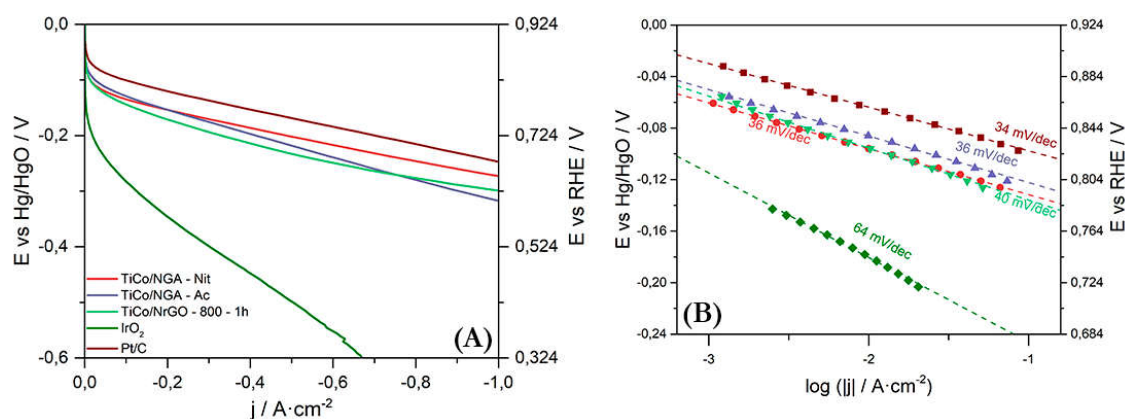


Figura VII. 3. (A) Curvas de polarización obtenidas por voltamperometría lineal en una disolución 6M de KOH saturada en O₂ a una velocidad de 0,005 V/s. (B) Pendientes de Tafel obtenidas a partir del tratamiento de las curvas de polarización para la ORR.

Los resultados de actividad muestran, en primer lugar, la ausencia de la influencia de la difusión en la densidad de corriente obtenida, resultado del uso del GDE como electrodo de trabajo. Por otro lado, se ha observado que todos los materiales compuestos preparados muestran un comportamiento muy similar para la ORR cercana al Pt/C, siendo este catalizador comercial el que presenta un mejor rendimiento, mientras que como era de esperar, el IrO₂ presenta los peores valores de actividad. En el caso de los materiales preparados en la presente tesis, se puede observar cómo, mediante el uso del GDE se han podido reducir los problemas de difusión que presentaba el catalizador TiCo/NGA-Ac en el RDE. En la **Figura VII. 3 – (B)** se muestran las pendientes de Tafel obtenidas. Hay que destacar el hecho de que mediante el uso del GDE se ha reducido el valor de las pendientes en todos los materiales con respecto a los resultados obtenidos en RDE, lo que indica un cambio en la etapa limitante de la reacción. De acuerdo con los valores obtenidos, cercanos a 40 mV/dec, la etapa limitante del proceso es la reacción (**R. I. 20**), donde se produce la reducción del complejo MO₂H para liberar un anión OH⁻. Además, se obtiene una disminución significativa del valor de la pendiente con respecto a lo obtenido en los estudios realizados en RDE, indicando que la difusión del oxígeno gas directamente sobre el catalizador promueve que el mecanismo de reacción transcurre por una etapa más eficiente. Destaca también la similitud entre los catalizadores preparados en esta tesis y el catalizador comercial de Pt/C (40 %).

VII. 1. 2. Comparación de la actividad frente a la OER.

La caracterización de la actividad de los materiales para la OER se ha llevado a cabo saturando la disolución con N_2 , y registrando las curvas de polarización en sentido positivo en la ventana de potenciales de entre 0,2 y 0,9 V vs Hg/HgO (**Figura VII. 4**). De acuerdo con los resultados obtenidos, el catalizador que ha mostrado mayor actividad ha sido el IrO_2 con un potencial de inicio de V vs Hg/HgO₂. En cuanto a los materiales preparados se puede observar un aumento de la actividad de los *criogeles* de grafeno, independientemente del precursor de Co utilizado, con respecto al catalizador basado en grafeno reducido, a pesar de que los resultados obtenidos en RDE mostraban lo contrario. Esto sugiere que una vez eliminados los problemas de difusión debidos a la baja mojabilidad de los *criogeles* la actividad de los materiales mejora significativamente. Destaca también el desplazamiento de la curva de polarización del Tico/NrGO-800-1h a mayores valores de potencial.

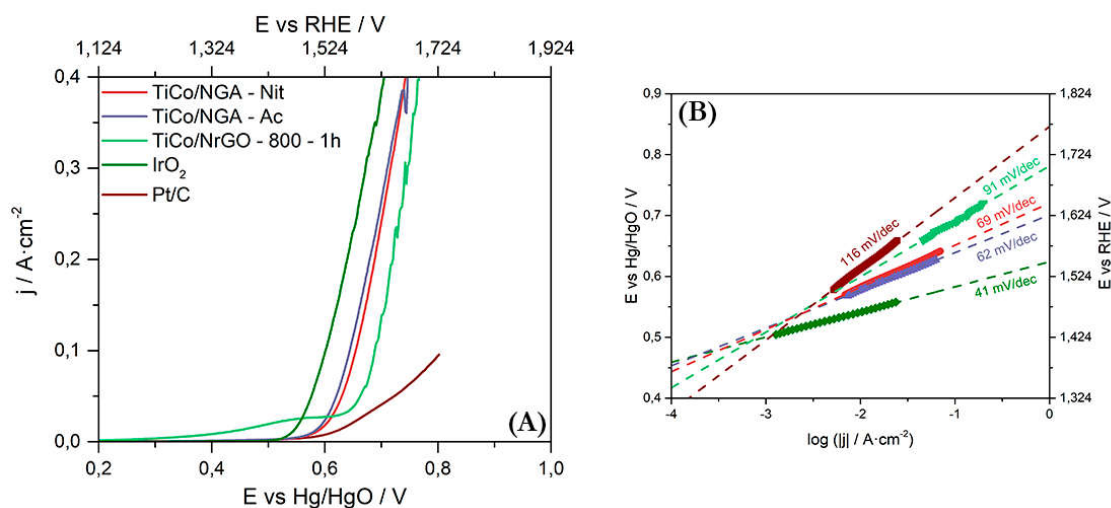


Figura VII. 4. (A) Curvas de polarización obtenidas por voltamperometría lineal en una disolución de KOH 6 M a una velocidad de 0,01 V/s. (B) Pendientes de Tafel obtenidas del análisis de las curvas de polarización para la OER.

En el caso de las pendientes de Tafel obtenidas para la OER (**Figura VII. 4 – (B)**) también se puede observar una disminución del valor de la pendiente en el caso del IrO_2 y en el material TiCo/NrGO-800-1h, mientras que, en el caso de los *criogeles* se obtienen valores muy similares a lo que se había observado anteriormente en las medidas realizadas en RDE.

VII. 1. 3. Comportamiento bifuncional de los materiales.

La bifuncionalidad de los materiales preparados, se han representado las curvas de polarización obtenidas para la ORR y la OER de manera conjunta (**Figura VII. 5**), y se ha determinado la diferencia de sobrepotencial de ambas reacciones para cada uno de los catalizadores.

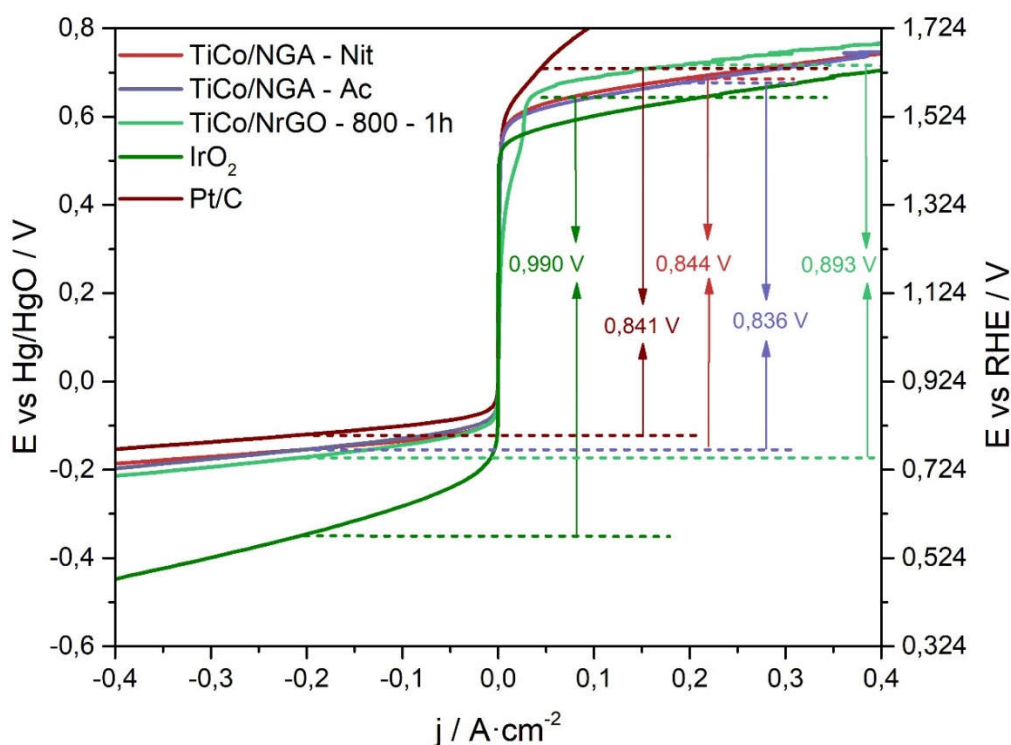


Figura VII. 5. Comportamiento bifuncional de los catalizadores usando un GDE como electrodo de trabajo.

Para el cálculo de la bifuncionalidad de los materiales se han tomados los valores de E_{ORR} y E_{OER} a las densidades de corriente a mitad de onda en ambas reacciones. Los resultados (**Tabla VII. 1**) muestran que los valores de sobrepotencial más bajos se obtienen en los *criogeles* TiCo/NGA-Ac y TiCo/NGA-Nit, los cuales obtienen un sobrepotencial de aproximadamente 0,836 y 0,844 V, respectivamente. En el caso del material TiCo/NrGO-800-1h se ha obtenido un valor de 0,893 V, ligeramente por encima del valor obtenido para los *criogeles*. En todos los casos se obtiene un sobrepotencial más bajo que el obtenido por los catalizadores comerciales de Pt/C (40 %) y IrO₂.

Tabla VII. 1. Coeficiente de bifuncionalidad obtenido para los materiales.

Material	E_{ORR} (V vs RHE)	E_{OER} (V vs RHE)	$\Delta\eta$ (V)
TiCo/NrGO-800-1h	0,752	1,645	0,893
TiCo/NGA-Nit	0,769	1,613	0,844
TiCo/NGA-Ac	0,769	1,605	0,836
Pt/C (40 %)	0,806	1,647	0,841
IrO ₂	0,575	1,565	0,990

VII. 1. 4. Estudios de Estabilidad en GDE.

Para finalizar con los estudios electroquímicos realizados mediante el uso de un GDE como electrodo de trabajo se llevó a cabo el estudio de la estabilidad de los materiales en condiciones de “carga – descarga”, aplicando una cronopotenciometría con ciclos de corriente de +/- 40 mA durante 60 segundo cada. Tal y como puede observarse en la **Figura VII. 6 – (A)**, los resultados muestran una mayor estabilidad con el tiempo en los *criogeles*, los cuales no han alcanzado el valor de E_{max} establecido para la OER. Sin embargo, el catalizador TiCo/NrGO-800-1h, resultó ser menos estable al mostrar su máximo de degradación alrededor de 2500 s. De esta forma, se ha podido demostrar que los materiales basados en *criogeles* de grafeno presentan una mayor estabilidad a la degradación a potenciales de oxidación suficientes para que tenga lugar la OER.

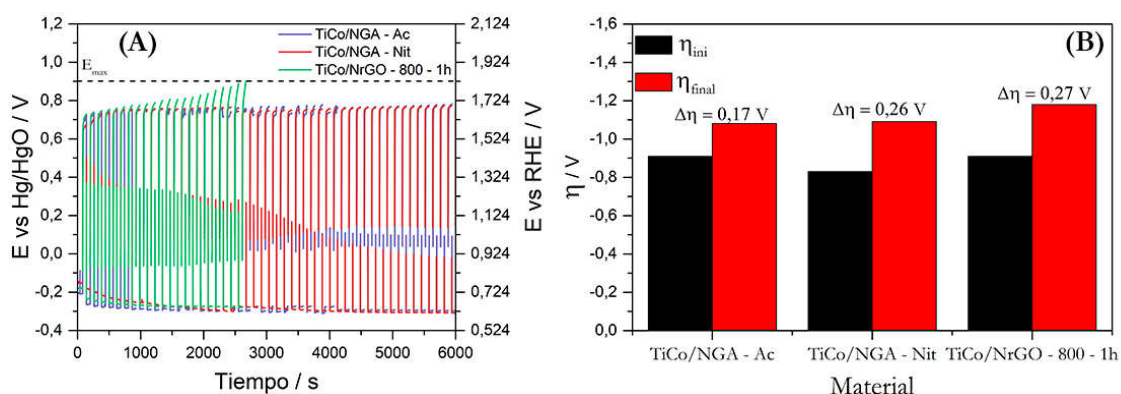


Figura VII. 6. (A) Ciclos de carga/descarga a 40/-40 mV durante 60 s, respectivamente, en una disolución de KOH 6M saturada en O₂. (B) Variación del sobrepotencial de carga/descarga con el tiempo.

En la **Figura VII. 6 – (B)** se ha representado en negro la diferencia de sobrepotencial al inicio del procedimiento para cada uno de los materiales y, en rojo, la diferencia de sobrepotencial al final. En base a estos datos, se puede observar que el catalizador TiCo/NGA-Nit es el que presenta el valor de η_{ini} más bajo, sin embargo, el catalizador que ha sufrido menor degradación ha sido el catalizador TiCo/NGA-Ac, presentando el valor más bajo de $\Delta\eta$ con el tiempo.

En base a estos resultados, se realizó un ensayo final para evaluar el tiempo máximo de operación del catalizador que mejores resultados ha obtenido en el ensayo de estabilidad. Para ello, se realizó un ensayo adicional de “carga/descarga”, disminuyendo la corriente para aplicar ciclos de ± 10 mA, aumentando el tiempo de cada ciclo a 600 s. Los resultados se pueden observar en la **Figura VII. 7**, donde el catalizador TiCo/NGA-Ac fue capaz de trabajar en estas condiciones durante un tiempo total de 14 horas, sin mostrar una variación de la señal significativa.

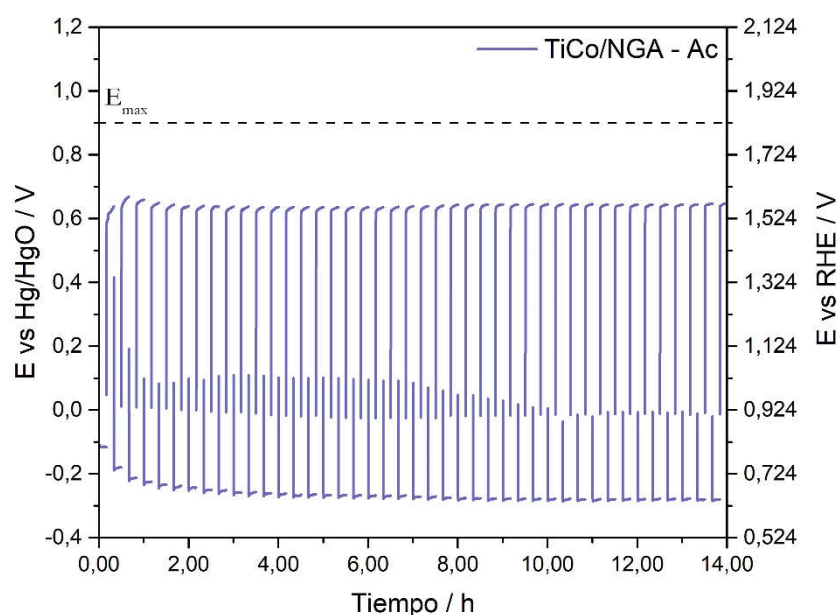


Figura VII. 7. Ciclos de carga/descarga a 10/-10 mA durante 600 s, respectivamente, en una disolución de KOH 6M saturada en O_2 .

VII. 2. Prototipo de pila regenerativa en una unidad

VII. 2. 1. Optimización de la MEA alcalina.

El objetivo final de tesis doctoral es la obtención de catalizadores que sean viables para su utilización en sistemas de obtención y almacenamiento de energía eléctrica, por ello, el último paso es medir el rendimiento de los catalizadores usando el sistema prototipo de pila de combustible regenerativa descrito en el **capítulo III. 5. 7**. Sin embargo, antes de realizar estas medidas, fue necesaria la optimización de las condiciones de medida de la pila. Para ello, se han empleado electrodos de referencia preparados a partir de un catalizador comercial de Pt/C (40%). El perfil de los electrodos, caracterizado por SEM, se puede apreciar en la **Figura VII. 8**.

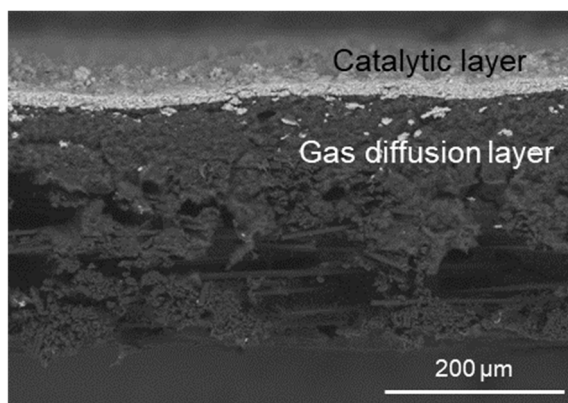


Figura VII. 8. Perfil de las capas que componen un electrodo preparado con el catalizador comercial de Pt/C (40 %).

Para la preparación de la monocelda se ha empleado una membrana polimérica comercial FAA – 3, de la empresa Fumatech[®], la cual ha sido ampliamente reportada como una membrana muy prometedora para uso en pilas de combustible en medio alcalino [213, 214]. Así mismo, como ionómero más adecuado para este tipo de membranas se ha empleado Fumion[®] [215]. Este estudio se ha llevado a cabo adaptando un estudio previo de similares características realizado por Carmo et al. [216]. Estos estudios se han llevado a cabo utilizando la monocelda de la **Figura VII. 9**.

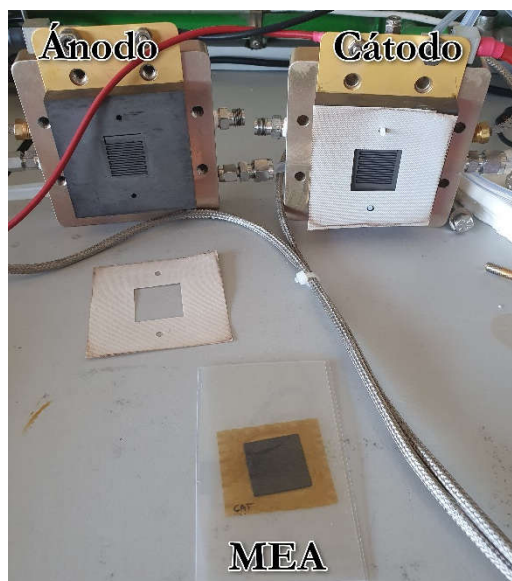


Figura VII. 9. Monocelda empleada para la realización de los estudios de actividad en medio alcalino.

En este caso concreto se ha realizado la optimización en modo pila de los siguientes parámetros: el grosor de la membrana polimérica, el tiempo de intercambio del ionómero y el porcentaje de ionómero en la capa catalítica:

VII. 2. 1. 1. Efecto del grosor de la membrana polimérica.

En primer lugar, para el estudio del efecto del grosor de la membrana polimérica de intercambio aniónico (AAEM) se han empleado tres membranas, las cuales se han denominado FAA – 3 – 50, FAA – 3 – 30 y FAA – 3 – 20, de aproximadamente 50, 30 y 20 μm de grosor, respectivamente. Para la preparación de los electrodos se ha empleado un 33% de Fumion[®] como ionómero, siguiendo la proporción reportada bibliografía [217]. El ensamblaje de la monocelda (MEA) se ha realizado en frío, directamente sobre la monocelda, aplicando una presión de 10 N/m sobre los tornillos que cierran el sistema. Las condiciones de medida de la celda son las reportadas en la **Tabla III. 1** del **capítulo III. 5. 7**.

En la **Figura VII. 10 – (A)** se pueden observar las curvas de polarización obtenidas para cada una de las membranas utilizadas en este estudio. Los datos más relevantes se han recogido en la tabla VI. I, donde se puede observar como el valor del potencial de circuito abierto (OCP) varía en función de la membrana empleada, siendo la membrana con mayor grosor la que presenta un valor más alto (**Figura VII. 10 – (B)**). Dicho valor de OCP da cuenta del grado en que el H_2 y O_2 traspasan la membrana aniónica de manera que, a mayor intercambio de especie a través de la membrana, menor es la diferencia de potencial entre los electrodos.

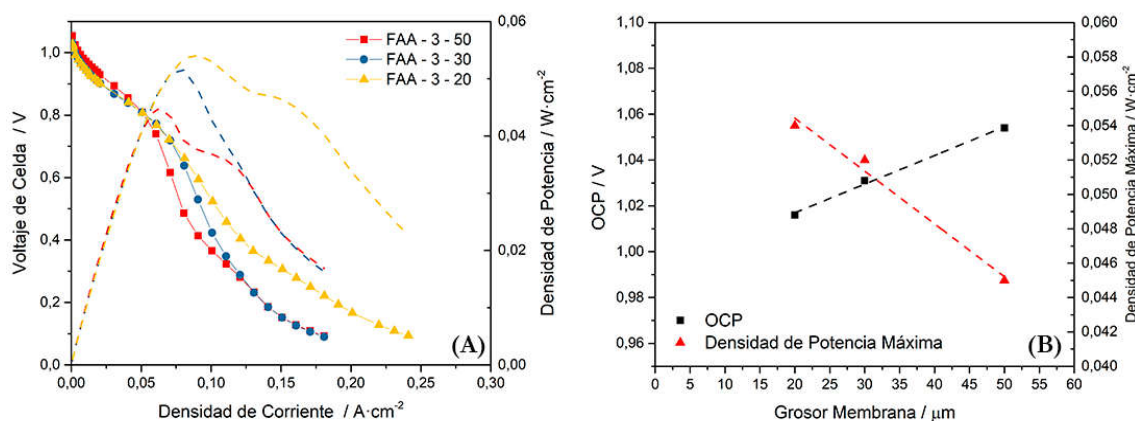


Figura VII. 10. (A) Efecto del tipo de membrana en (símbolos) la curva de polarización (voltaje vs densidad de corriente) y (línea discontinua) en la potencia del sistema (densidad de potencia vs. densidad de corriente). (B) Variación del OCP y la densidad de potencia máxima en función del tipo de membrana elegido.

Así mismo, se puede observar cómo se produce un aumento de la densidad de potencia máxima, a medida que disminuye el grosor de la membrana (**Figura VII. 10 – (B)**), lo que sugiere una mejora del transporte aniónico a través de la misma, provocando una disminución de la caída óhmica a valores de potencial más bajos. Se puede apreciar también una menor caída óhmica en la membrana FAA – 3 – 20 con respecto a las otras dos, a valores intermedios de potencial, entre 0,6 – 0,4 V. En base a estos resultados, se ha decidido trabajar con la membrana **FAA – 3 – 20** para el estudio del resto de variables.

VII. 2. 1. 2. Efecto del tiempo de intercambio del ionómero.

Uno de los parámetros más importantes para obtener un buen rendimiento es la correcta realización del intercambio iónico del ionómero usado para la preparación de la capa catalítica [218]. En este caso, el Fumion® comercial empleado contiene bromuro como contraión para estabilizar el polímero, por tanto, es preciso sustituir dicho bromuro por iones OH⁻ para favorecer el transporte en el seno de la capa catalítica. Para estudiar las condiciones de intercambio más favorables, se han preparado tres grupos de electrodos con un 33 % de Fumion® como ionómero, siguiendo el estándar establecido para el estudio del grosor de membrana. En el primer grupo de electrodos, se ha omitido el proceso de intercambio iónico, en el segundo, el intercambio iónico se ha realizado sometiendo al electrodo a dos intercambios en KCl 0,5 M de 15 minutos, seguido de un intercambio de 30 minutos en KOH 0,1 M. Por último, el tercer grupo de electrodos ha sido preparado sometándolo a dos intercambios iónicos de 30 minutos en KCl 0,5 M, seguido de un intercambio de 30 minutos

en KOH 0,1 M. En base al tratamiento recibido, los electrodos han sido etiquetados como “Sin Intercambio”, “KCl 15+15/KOH 30” y “KCl 30+30/KOH 30”.

Los estudios realizados a partir de EDX muestran que el electrodo “Sin Intercambio” presenta un porcentaje de Br cercano al 7 %, mientras que en el caso de los electrodos “KCl 15+15/KOH 30” y “KCl 30+30/KOH 30” se ha obtenido un porcentaje de Br del 2 y el 1 %, respectivamente. Estos datos muestran que el procedimiento de intercambio iónico planteado funciona correctamente, eliminando mayor porcentaje de Br cuanto mayor es el tiempo de intercambio en la disolución de KCl. Las curvas de polarización obtenida para estos electrodos se pueden observar en la **Figura VII. 11 – (A)**, representados junto con la curva de potencia correspondiente. Estos resultados evidencian, por un lado, que el electrodo sin intercambiar muestra valores de OCP y densidad de potencia máxima muy bajos en comparación con los otros dos electrodos (tabla VI. 1). Y, por otro lado, se puede observar que, a pesar de que la diferencia entre los electrodos “KCl 15+15/KOH 30” y “KCl 30+30/KOH 30” en cuanto a porcentaje de Br es muy baja, el rendimiento mejora notablemente en el segundo caso, siendo el electrodo intercambiado durante más tiempo el que ha presentado los mejores valores de OCP y densidad de potencia máxima (**Figura VII. 11 – (B)**). Por ello, en base a estos resultados, el procedimiento utilizado en adelante para el intercambio aniónico del Fumion[®], será el empleado en el electrodo “KCl 30+30/KOH 30”.

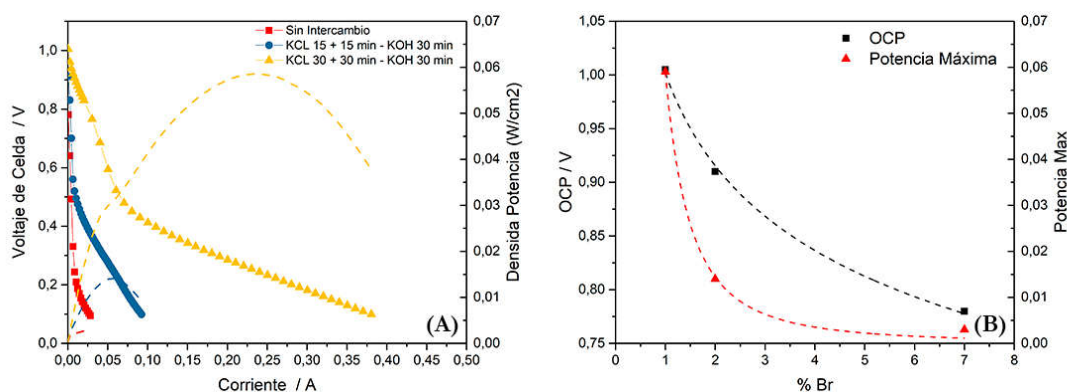


Figura VII. 11. (A) Efecto del tiempo de intercambio en (símbolos) la curva de polarización (voltaje vs densidad de corriente) y (línea discontinua) en la potencia del sistema (densidad de potencia vs. densidad de corriente). (B) Variación del OCP y la densidad de potencia máxima en función porcentaje de Br presentado por cada electrodo.

VII. 2. 1. 3. Efecto del porcentaje de ionómero en la capa catalítica.

Una vez conocido el tipo de membrana adecuada, y el procedimiento más adecuado para llevar a cabo para intercambiar el bromo del ionómero, otro de los parámetros a tener en cuenta a la hora de preparar los electrodos es el porcentaje de ionómero en la capa catalítica, dado que éste es el pilar fundamental en el transporte de iones OH^- a través de la capa catalítica. En este estudio, además de los electrodos ya caracterizados con un 33% de Fumion[®], se van a preparar electrodos con una cantidad de ionómero menor, alrededor del 25%, así como, con cantidades mayores del 45, 50, 58 y 67%. Las curvas de polarización registradas para cada uno de los electrodos preparados (**Figura VII. 12 – (A)**) muestran como el OCP (tabla VI. 1) mejora con un aumento del porcentaje de Fumion[®], siendo el valor muy parecido a valores de entre el 33 y el 50 % de ionómero, produciéndose una pequeña disminución por encima de estos porcentajes. En cuanto a las corrientes obtenidas, se pueden observar bajas corrientes para los electrodos preparados con un 25, un 58 y un 67 % de Fumion, lo que indica, por un lado, que con un 25% de ionómero la movilidad iónica no es suficiente para que ocurra el proceso electroquímico y, por otro, que a partir de un 58% de ionómero disminuye la actividad del sistema por obstrucción de los sitios activos de la capa catalítica. Los electrodos preparados con un porcentaje de entre un 33 y un 50 % de Fumion[®] son los que presentan valores de densidad de corriente más altos, siendo aquel con un 50 % de Fumion[®] el que presenta la densidad de corriente más alta, tanto a bajos, como a altos sobrepotenciales. Estos datos se ven también reflejados en las curvas de potencia, donde se puede observar que los materiales con un 42 y un 50 % de Fumion[®] los que presentan densidades de potencia más altos, siendo este último el mejor de todos. Los resultados se han agrupado en la **Figura VII. 12 – (B)**, en la que se puede ver que la mejor opción es preparar los electrodos usando un **50% de Fumion[®] como ionómero**.

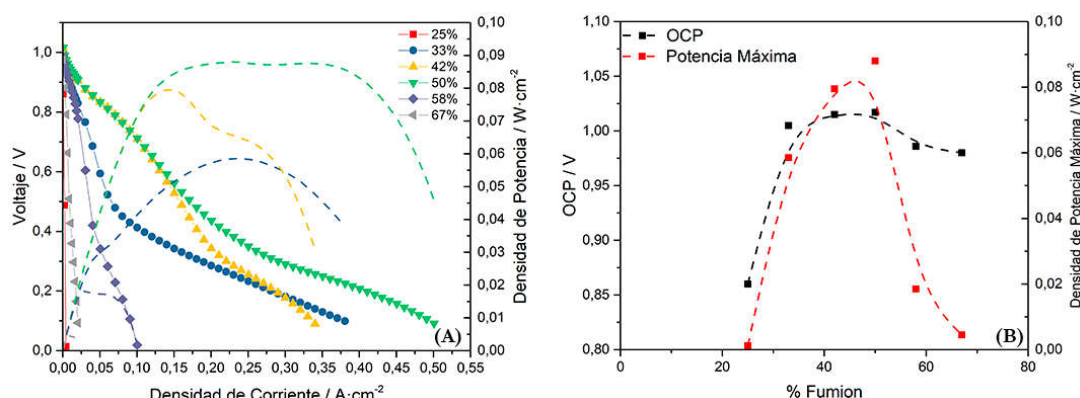


Figura VII. 12. (A) Influencia del porcentaje de ionómero en (símbolos) la curva de polarización (voltaje vs densidad de corriente) y (línea discontinua) en la potencia del sistema (densidad de potencia

vs. densidad de corriente). (B) Variación del OCP y la densidad de potencia máxima en función de la cantidad de ionómero usado para la preparación de los electrodos.

La **Tabla VII. 2** agrupa los valores principales obtenidos a partir del estudio de las tres variables realizado en este apartado, sombreados con distintos colores, recalcando los que han mostrado mejores resultados en negrita. A partir de ésta se ha podido concluir que la mejor configuración para la preparación de los MEA que se usarán para el estudio de los catalizadores preparados en la presente tesis es mediante el uso de la membrana FAA – 3 – 20, preparando la capa catalítica con un 50% de Fumion® como ionómero intercambiado durante dos periodos de 30 minutos en KCl 0,5 M y un periodo de 30 minutos en KOH 0,1 M.

Tabla VII. 2. Resumen de las principales variables estudiadas en este apartado, junto con los resultados de OCP y Densidad de Potencia Máxima obtenidos.

Grosor Membrana (μm)	% Fumion®	Tiempo Lavado (min)	OCP (V)	Potencia Máxima ($\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$)
50	33	20 KCl + 20 KOH	1,054	0,045
30	33	20 KCl + 20 KOH	1,031	0,052
20	33	20 KCl + 20 KOH	1,016	0,054
20	33	Sin Intercambiar	0,78	0,003
20	33	15 + 15 KCl + 20 KOH	0,91	0,014
20	33	30 + 30 KCl + 20 KOH	1,005	0,059
20	25	30 + 30 KCl + 20 KOH	1,015	0,0795
20	42	30 + 30 KCl + 20 KOH	1,017	0,088
20	50	30 + 30 KCl + 20 KOH	0,986	0,0185
20	58	30 + 30 KCl + 20 KOH	0,98	0,0045
20	67	30 + 30 KCl + 20 KOH	1,015	0,0795

VII. 2. 2. Medidas de actividad de los electrocatalizadores

Una vez conocida la mejor configuración para la preparación de la MEA, se ha procedido a caracterizar la actividad de los materiales estudiados en el apartado 1 en GDE. Sin embargo, en este caso se pretende modificar la monocelda para que pueda trabajar de modo reversible para poder caracterizar las curvas de polarización de los materiales tanto en modo pila, como en modo electrolizador. Para ello, se ha acoplado una bomba peristáltica al sistema, que permite la introducción de agua a la monocelda para realizar la reacción de electrólisis, tal y como se describe en el **capítulo III. 5. 7**.

Como referencia, se ha preparado un electrodo bifuncional comercial de Pt/C (40 %):IrO₂ con una relación 1:1 para el electrodo de oxígeno [219]. Para los materiales sintetizados en la presente tesis, se ha preparado una tinta catalítica para dispersar sobre el papel de carbono, con una carga de catalizador de aproximadamente 3 mg/cm². Para el electrodo de hidrógeno, se ha empleado un catalizador comercial de las mismas características a los empleados en los apartados anteriores, con una carga de 0,5 mg/cm² de Pt en todos los casos.

En la **Figura VII. 13** se muestra la distribución de las capas que presenta uno de los electrodos empleados (pon cual entre paréntesis), donde se puede apreciar un aumento significativo de la capa catalítica en comparación con el electrodo Pt/C (40 %) comercial mostrado en la (**Figura VII. 8**).

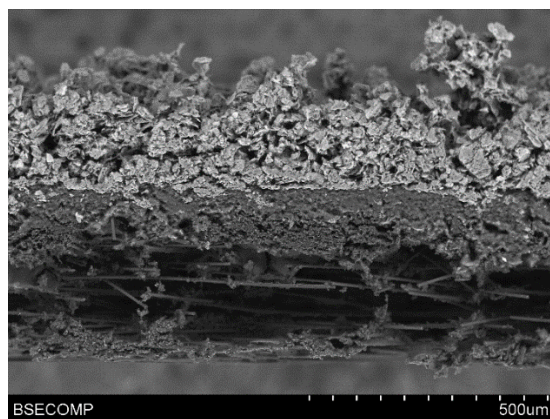


Figura VII. 13. Ejemplo de distribución de las capas que conforman un cátodo fabricado usando como catalizador el material TiCo/NrGO-800-1h con una carga de 3 mg/cm².

En la **Figura VII. 14 – (A)** se pueden observar las curvas de polarización obtenidas en modo pila de combustible, así como la densidad de potencia obtenida a partir de dichas curvas.

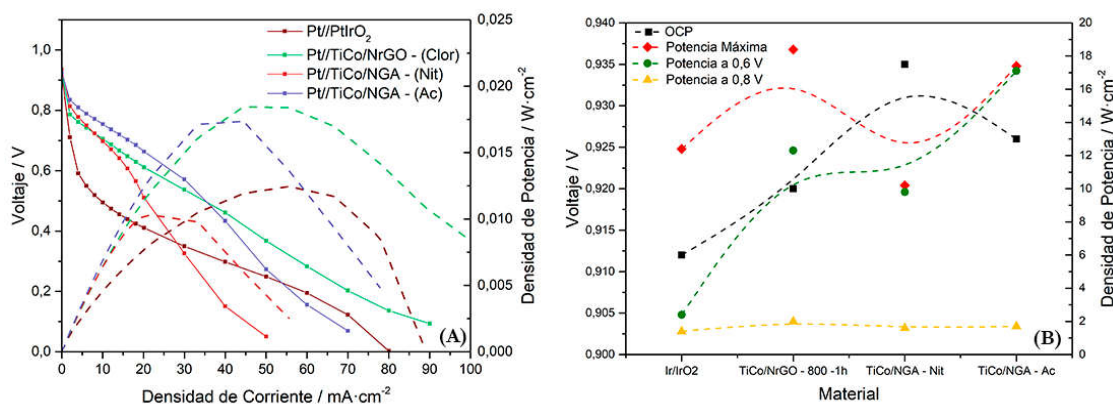


Figura VII. 14. (A) Curva de polarización (símbolos) a valores negativos de corriente, de los materiales bimetalícos estudiados en este capítulo, (voltaje vs densidad de corriente) y (línea

discontinua) sus correspondientes curvas de potencia (densidad de potencia vs. densidad de corriente). (B) Variación del OCP y la densidad de potencia.

Se puede observar que en todos los materiales se obtiene un valor de OCP muy similar, el cual varía ligeramente entre 0,91 y 0,94 V, siendo los *criogeles* los que presentan los valores más altos. Sin embargo, la densidad de corriente de los materiales varía significativamente en función del material. Por un lado, se puede observar que todos los composites presentan una caída óhmica menor que la mezcla de catalizadores comerciales a valores de potencial medios, entre 0,6 – 6,4 V. En cambio, los *criogeles* sufren una gran caída óhmica a potenciales inferiores a 0,6 V, que disminuye significativamente su densidad de corriente a 0,05 V en comparación con el catalizador TiCo/NrGO-800-1h, el cual obtiene la mejor densidad de corriente a bajos potenciales, superando incluso a la mezcla de catalizadores comerciales.

Los valores de densidad de potencia más reseñables han sido recogidos en la **Figura VII. 14 – (B)** para su mejor entendimiento. En primer lugar, se puede observar que el catalizador TiCo/NrGO-800-1h es el que presenta el valor de densidad de corriente más alto, seguido muy de cerca del *criogel* TiCo/NGA-Ac, ambos con mejores resultados que la mezcla de catalizadores comerciales. Evaluando la densidad de potencia a 0,6 V, antes de que se produzca la caída óhmica vista en los *criogeles*, se puede ver como la tendencia se invierte, siendo el catalizador TiCo/NGA-Ac el que muestra mejores resultados de densidad de potencia, algo que ocurre de manera similar a 0,5 V. Estos resultados dejan patente que la caída óhmica que muestran los *criogeles* afecta notablemente al rendimiento de los mismos. Esto puede ser debido a que el método de optimización de los electrodos realizada en el capítulo anterior no es la más adecuada para este tipo de materiales.

Las curvas obtenidas en modo electrolizador se han representado en la **Figura VII. 15 – (A)**. Para estudiar mejor el comportamiento de los distintos catalizadores se han comparado los valores de densidad de corriente a los distintos valores de potencial y se han representado en la **Figura VII. 15 – (B)**. Por un lado, se puede apreciar que los catalizadores que han presentado la peor corriente máxima han sido el TiCo/NrGO-800-1h y el TiCo/NGA – Nit, mientras que el catalizador TiCo/NGA – Ac es el que ha presentado la mejor densidad de corriente máxima, superando al electrodo compuesto por catalizadores comerciales.

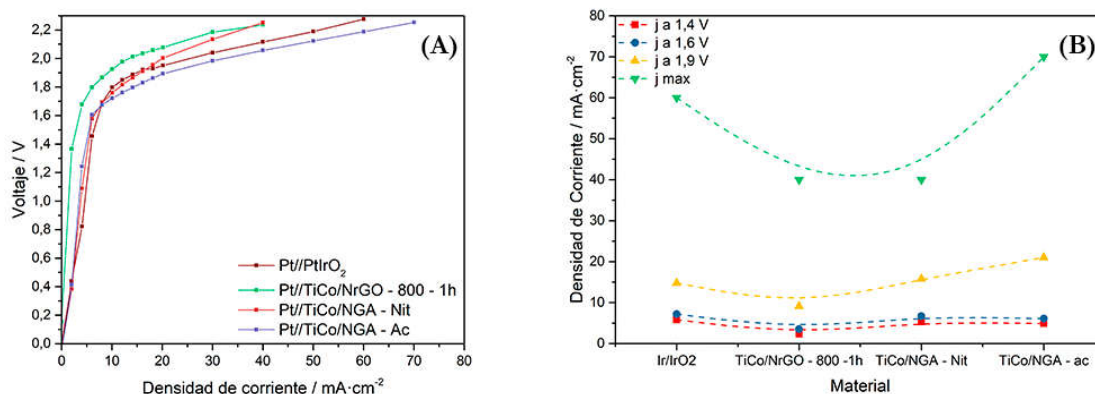


Figura VII. 15. (A) Curva de polarización (símbolos) a valores positivos de corriente, de los materiales bimetalícos estudiados en este capítulo, comparados con un catalizador comercial de Pt:Ir, (voltaje vs densidad de corriente). (B) Variación de la densidad de corriente con el potencial.

A partir de los resultados preliminares obtenidos en ambas curvas de polarización, se puede concluir que el catalizador bifuncional que mejores resultados obtenido en el sistema prototipo de URFC, en las condiciones de medida establecidas, es el *criogel*/TiCo/NGA – Ac.

VII. 3. Discusión de Resultados.

El empleo de estas técnicas avanzadas de caracterización electroquímica ha permitido conocer en mayor profundidad el rendimiento catalítico en condiciones reales de los mejores materiales preparados a lo largo de la presente tesis doctoral. Por un lado, mediante el empleo de un GDE, se ha podido confirmar que los malos resultados obtenidos por el *criogel*/TiCo/NGA-Ac para la ORR en el capítulo anterior eran debidos a los problemas de difusión que presentaba el material en la celda de tres electrodos. Mediante este nuevo montaje se ha podido ver que los *criogeles* presentan un mejor rendimiento tanto en la ORR como en la OER en comparación con los grafenos reducidos, lo que demuestra que el aumento del área específica mejora el comportamiento de los catalizadores en estas condiciones de medida. Además, la buena actividad obtenida por los *criogeles* se correlaciona perfectamente con los resultados de caracterización fisicoquímica presentada en el capítulo anterior, donde se podían apreciar múltiples similitudes entre los *criogeles* y los grafenos reducidos, que indicaban la presencia de sitios activos de Ti, Co y N.

Así mismo, mediante este estudio se han podido reproducir los resultados obtenidos por Yuan et al., confirmando que el uso de nitrato de Co (II) y acetato de Co (II) mejora la actividad de los composites, siendo este último el que ha permitido obtener *criogeles* más activos [212]. Mediante el uso de métodos cronopotenciométricos en GDE se ha podido demostrar la gran estabilidad que presentan los materiales basados en *criogeles* de grafeno con

respecto de los grafenos reducidos, llegando a trabajar un número elevado de horas sin apreciarse una disminución significativa de su rendimiento, tal y como se demuestra en el caso del catalizador TiCo/NGA-Ac. Las pequeñas diferencias encontradas en el aumento de $\Delta\eta$ entre ambos *criogeles* están relacionadas con las diferencias encontradas entre ambos materiales. Por un lado, atendiendo a las fases encontradas en XRD, la principal diferencia es la presencia de una fase cristalina de Co_3O_4 , la cual no se había observado hasta ahora en ninguno de los materiales preparados en la presente tesis doctoral, y que ha sido ampliamente reportada como una fase activa y estable para la ORR y la OER en medio alcalino [56, 178, 220]. Además, otra de las diferencias importantes entre estos catalizadores reside en los tamaños de partícula encontradas entre ambos materiales, siendo éstas de un tamaño inferior en el TiCo/NGA-Ac. Esto influye de manera positiva en la estabilidad del material, ya que una disminución del tamaño de partícula, está relacionado con un aumento del área electroactiva, que permitirían al material trabajar durante más tiempo sin desactivarse fácilmente. Es importante también señalar que en el caso del TiCo/NGA-Ac se ha obtenido un tamaño y volumen de poro más grande que en el caso del TiCo/NGA-Nit. Esto permitiría una mejor entrada y salida de las especies electroactivas, impidiendo la desactivación progresiva de los sitios activos por saturación y, por tanto, mejorando su actividad.

La optimización de los parámetros de preparación para los MEAs ha permitido obtener las mejores condiciones de operación para los electrodos preparados con catalizadores comerciales, así como, para el catalizador TiCo/NrGO-800-1h basado en grafenos reducidos. Sin embargo, los *criogeles* muestran una caída óhmica pronunciada a potenciales bajos que podría estar relacionada con una mala adaptación de los materiales a la optimización realizada. A pesar de esto, el catalizador TiCo/NGA – Ac es el que ha mostrado el mejor comportamiento bifuncional de todos los materiales preparados, presentando un comportamiento muy similar al obtenido por la mezcla de catalizadores comerciales cuando el sistema trabaja en modo FC, así como, el mejor rendimiento catalítico en modo electrolizador. Destaca en estos resultados el bajo rendimiento del catalizador TiCo/NGA – Nit, del cual se esperaba un mejor rendimiento catalítico en base a los resultados obtenidos en los estudios realizados por RDE. Por esta razón, la falta de optimización en el método de preparación de los electrodos hace que sea necesario seguir ampliando la investigación del rendimiento catalítico de estos materiales en URFC.

VII. 4. Conclusiones.

Mediante el uso de técnicas avanzadas de caracterización electroquímica se ha permitido caracterizar correctamente el rendimiento catalítico de los *criogeles* preparados en el capítulo anterior, minimizando el efecto de su baja mojabilidad en medio polares.

Se ha podido determinar que los materiales basados en *criogeles* de grafeno muestran una actividad superior a los materiales basados en grafenos reducidos hacia la ORR y la OER. Además, su alta estabilidad permite a estos materiales trabajar durante largos periodos sin que su actividad se vea modificada.

La comparación entre los *criogeles* preparados con distinto precursor ha demostrado que el uso de acetato de cobalto (II) como precursor de Co, permite la aparición de nuevas fases de Co, así como, la obtención de dominios cristalinos y tamaños de partícula más pequeños, que mejoran la actividad y la estabilidad de los materiales.

Los resultados obtenidos mediante un sistema prototipo en URFC confirman las conclusiones anteriores, estableciéndose que el mejor catalizador preparado en esta tesis es el TiCo/NGA-Ac, postulándose como un material muy prometedor para sustituir a los catalizadores basados en Pt/C (40 %) y IrO₂ usados en la actualidad. Además, los resultados indican que las condiciones de medida no han sido optimizadas correctamente, por lo que se podría esperar un mejor rendimiento con una optimización adecuada.

VII. 4. Summary.

The final part of the experimental work of this thesis has been focused on the study of the electrochemical behaviour of the best catalysts obtained with advanced electrochemical techniques. Selected *composites* have been TiCo/NrGO-800-1h, TiCo/NGA-Nit and TiCo/NGA-Ac. The advanced electrochemical techniques selected for this study have been the “Gas Diffusion Electrode” (GDE) and a prototypic system of URFC. Measures with GDE have been done during an international stay on Messina, Italy, in the group “Celle a Combustibile ad Alcol Direto ed Elettrolisi” from “Istituto di Tecnologie Avanzate per l'Energia "Nicola Giordano (ITAE)”.

GDE has been used to solve the O₂ diffusion problems found in *cryogel*-based materials studied in the previous chapter. In this electrode, gases are diffused directly on the catalysts, so the effect of the diffusion in the measure decreases significantly and the ohmic resistance is abolished.

The activity towards ORR was measured by recording polarisation curves in KOH 6M saturated with O₂ from 0.0 to -0.6 V vs Hg/HgO at 0.005 V/s. Obtained results reported how TiCo/NrGO-800-1h, TiCo/NGA-Nit and TiCo/NGA-Ac have similar performance, near to the results obtained with the commercial Pt/C (40 %) catalyst. It can be concluded that the use of GDE have solved the diffusion problems obtained in the RDE for TiCo/NGA-Ac. On the other hand, activity towards OER has been characterized using the same electrolyte from 0.2 to 0.9 V vs Hg/HgO at 0.010 V/s. In this case, *cryogels* have improved its performance compared with the RDE results and TiCo/NrGO have shown worse behaviour in this measure conditions.

Stability tests performed by a “charge-discharge” procedure applying a chronopotentiometry procedure with +/- 40 mA during 60 sec combined cycles, setting a cut-off potential of 0.9 V vs Hg/HgO. Ti/NGA-Nit and Ti/NGA-Ac have shown the best stability working around 6000 s without several changes in the electrochemical response. TiCo/NrGO-800-2h shows lower stability than *cryogels* reaching cut-off at approximately 3000 s. In order to determine the more stable catalysts, the variation of $\Delta E_{\text{OER/ORR}}$ from the start of the procedure to the end have been calculated. The catalyst which has suffer the lower variation has been TiCo/NGA-Ac, so it has been tested by a long time “charge-discharge” produce with +/- 10 mA during 600 s combined cycles. In this conditions, catalyst has shown a good stability working for 14 h without relevant changes.

In the second part of this chapter, the optimisation of Pt-based MEAs for the design of a prototype URFC system has been done. The first optimized parameter has been the membrane's thickness. For this study, three alkaline anionic exchange membranes (AAEM) from Fumasec with approximately 50, 30 and 20 μm of thickness have been selected. In order to differentiate them, they have been labelled as FAA – 3 – 50, FAA – 3 – 30 and FAA – 3 – 20, respectively. To measure the performance of the cell, electrodes have been prepared using Pt/C (40 %) as catalyst and Fumion[®] as ionomer. Results have shown that the best membrane is FAA – 3 – 20 with the highest power and current density values.

In addition, in order to optimise the influence of ionomer, Fumion[®] exchange procedure and amount have been optimised. For the Fumion[®] exchange procedure, different washing methods with KCl 0.5 M and KOH 0.1 M have been applied. Electrochemical results reveal that the best procedure to make the exchange of the ionomer is to wash the electrode two times in KCl 0.5 M for 30 min and then one more time in KOH 0.1 for 30 min. In the case of the Fumion[®] amount, electrochemical studies have demonstrated that an amount of 50 % weight percent of Fumion[®] increase significantly the performance of the system.

Finally, bifunctional catalysts synthesized in this doctoral thesis have been measured in prototype URFC using the previous optimization to prepare the electrodes. Synthesized *composites* electrodes have been prepared using a catalyst amount of 3 mg/cm^2 , with an amount of 50 % weight percent of Fumion[®]. Measures on FC mode show that the best catalysts have been the TiCo/NGA-Ac and TiCo/NrGO-800-1h. Nevertheless, the shape of the polarisation curve in *cryogels* suggest that the optimisation realized with Pt electrodes is not working for this kind of materials, probably due to the diffusion problems found in previous chapter. In electrolyser mode, the best catalysts have been TiCo/NGA-Ac, with better performance than Pt/IrO₂ commercial catalysts.

According with these results, it can be concluded that the best catalysts synthesized in this doctoral thesis is the TiCo/NGA-Ac.

Capítulo VIII: Conclusiones generales.

Las investigaciones realizadas en la presente tesis doctoral han dado lugar a la obtención de las siguientes conclusiones:

1. El método de síntesis sol-gel seguido de pirólisis diseñado ha permitido la preparación de composites basados en grafeno dopado con nitrógeno con nanopartículas de Ti y Co. El uso de urea como fuente de nitrógeno ha demostrado ser adecuado para la introducción de nitrógeno en la estructura del material. En todos ellos se ha observado, además, un importante efecto de la temperatura y tiempo de pirólisis en la estructura de los composites.
2. Los composites monometálicos de Ti con grafeno dopado con N y pirolizados a 800 °C presentan un comportamiento catalítico hacia la ORR en medio alcalino superior a los catalizadores sin nitrógeno o sin Ti, independientemente del tiempo de pirólisis. Así mismo, el efecto combinado de N y Ti ha mejorado también el comportamiento catalítico hacia la OER, siendo el composite pirolizado durante dos horas el más activo. La interacción del Ti con el nitrógeno influye en la distribución final de las fases de titanio anatasa y rutilo, y afecta a la actividad electroquímica.
3. El uso de Co para sustituir al Ti ha demostrado que el método de síntesis diseñado puede ser aplicado también con especies en las que no se produce la formación de un gel como en el caso del titanio. El composite obtenido de Co basado en grafeno dopado con nitrógeno muestra una mayor actividad como catalizador bifuncional hacia la ORR y OER, así como, una mejor estabilidad que el composite de titanio y que el catalizador de Pt/C comercial.
4. El método de síntesis optimizado ha permitido obtener composites bimetálicos de Ti y Co y grafeno dopado con nitrógeno con un 40 % en peso de metales, donde la temperatura de pirólisis afecta de forma dramática a la estructura y actividad de los composites. Aquellos obtenidos a 800 °C muestran fases separadas de titanio y de cobalto, mientras que en los materiales sinterizados a 700 °C tiene lugar la formación de CoTiO_3 .
5. Los composites basados en CoTiO_3 y grafeno dopado con nitrógeno presentan mejores propiedades catalíticas bifuncionales hacia la ORR y la OER con respecto al CoTiO_3 comercial, siendo fundamental el efecto sinérgico con el nitrógeno y la mejora de la conductividad electrónica gracias al grafeno.
6. De todos los composites preparados utilizando grafeno reducido dopado con nitrógeno y partículas de Ti y Co, los mejores electrocatalizadores bifuncionales han sido los obtenidos a 800 °C y bajos tiempos de pirólisis (1 – 2 horas) El uso combinado de TiO_2

con Co metálico y sus óxidos de manera separada promueve la formación de sitios activos tanto para la ORR como para la OER y, además, mejora significativamente su estabilidad. El grado de bifuncionalidad obtenido es muy superior a los catalizadores comerciales de IrO_2 y Pt/C.

7. Se ha estudiado el efecto del cambio de grafeno por *criogeles* de grafeno dopado con nitrógeno en la estructura y actividad de los composites. Los nuevos composites presentan mayor área específica BET con respecto a los grafenos reducidos. Las fases de titanio y cobalto resultantes son similares a los obtenidos en los composites más activos con grafeno reducido. El estudio realizado cambiando el precursor de Co ha revelado que el empleo de sales con ligandos de mayor tamaño como el acetato permite la reducción del tamaño de las nanopartículas de Co.
8. El comportamiento catalítico de los composites de *criogeles* caracterizados mediante una celda electroquímica de tres electrodos ha demostrado ser más bajo que el obtenido por los grafenos reducidos preparados en condiciones similares. Sin embargo, esto parece estar relacionado con la presencia de problemas de difusión en el seno del catalizador.
9. El empleo de técnicas electroquímicas avanzadas de caracterización como el uso de electrodos de difusión de gases (GDE) ha permitido, en el caso de los *criogeles*, disminuir los problemas de difusión obtenidos en la caracterización de la actividad a partir de técnicas electroquímicas convencionales. Los resultados obtenidos muestran un alto grado de bifuncionalidad de los materiales, siendo los catalizadores basados en *criogeles* los que han mostrado los mejores datos de actividad.
10. Los ensayos de degradación acelerada realizados mediante GDEs han revelado una gran estabilidad de los *criogeles* en comparación con los materiales basados en grafenos reducidos, aumentando su capacidad de operación significativamente.
11. Se ha diseñado un sistema prototipo de pila de combustible regenerativa en una unidad con membrana polimérica alcalina. Se ha demostrado que el composite bimetálico basado en *criogel* de grafeno dopado con nitrógeno y utilizando acetato de cobalto como precursor, presenta un comportamiento bifuncional superior al de los catalizadores comerciales de uso convencional basados en Pt e Ir. Por ello, este tipo de materiales se postulan como una buena alternativa para sustituir a los catalizadores convencionales basados en metales nobles como catalizadores para este tipo de sistemas de conversión y almacenamiento de energía eléctrica.

Capítulo IX: General Conclusions.

The researches done in this doctoral thesis have produced the following results:

1. Sol-gel-based designed synthesis method, followed by a pyrolysis treatment, has allowed the obtention of nitrogen doped graphene-based *composites* with Ti and Co. The use of urea as nitrogen source has demonstrated to be adequate for the introduction of nitrogen in the material structure. In addition, all of them have shown an important effect of temperature and time in their structural properties.
2. Monometallic Ti-based *composites* with n-doped graphene pyrolyzed at 800 °C show better catalytic behaviour towards ORR in alkaline media than catalysts without nitrogen or without Ti, regardless of the pyrolysis time. However, the combined effect between N and Ti has increased the catalytic performance towards OER. The catalysts pyrolyzed for 2 hours has been the most active. The interaction between Ti and nitrogen weigh in the titanium anatase and rutile phases final distribution, and affects to the electrochemical activity.
3. The use of Co to substitute Ti has demonstrated that the designed synthesis method can be applied with species that can't make the gel formation like Ti. The obtained Co-based *composite* with n-doped graphene shows better activity as bifunctional catalysts towards ORR and OER, as well as, better stability than Ti-based *composite* and commercial Pt/C catalyst.
4. The optimized synthesis method has enabled the obtention of bimetallic Ti and Co *composites* with n-doped graphene, with a 40 % wt. of metals amount. Pyrolysis temperature affects significantly to the structure and activity of *composites*. Those obtained at 800 °C show separated titanium and cobalt phases, meanwhile in those materials pyrolyzed at 700 °C occur the formation of CoTiO_3 .
5. CoTiO_3 based *composites* with n-doped graphene show better bifunctional catalytic properties towards ORR and OER than commercial CoTiO_3 , demonstrating the synergic effect with nitrogen and the improvement of electronic conductivity thanks to graphene.
6. The best bifunctional catalysts prepared using reduced n-doped graphene with Ti and Co particles have been those obtained at 800 °C and low pyrolysis times (1 – 2 hours). The use of TiO_2 and Co and their oxides in separate phases improve the formation of active sites for ORR and OER, and increases its stability. The bifunctional rate obtained is quite higher than commercial catalysts based on Pt/C and IrO_2 .
7. The effect of changing reduced graphene for n-doped *cryogels* on the structural properties and activity of *composites* have been studied. The new *composites* show higher specific BET

area than reduced graphene-based materials. Ti and Co phases are similar than obtained in the best catalysts based on reduced graphene. The study made changing the Co precursor has revealed that employing salts with higher ligand sizes as acetate, the Co particle size obtained is lower.

8. Catalytic performance of *cryogel*-based *composites* characterized by a three-electrodes electrochemical cell has been lower than the obtained by reduced graphene-based materials synthesized in similar conditions. Nevertheless, this seems to be associated with the presence of diffusion problems in the catalysts bulk.
9. Employing advanced characterization electrochemical techniques as the use of gas diffusion electrode (GDE) to study *cryogels* is possible to minimize the diffusion problems obtained in conventional electrochemical techniques. Obtained results show a big rate of bifunctional behaviour of materials. The best activity results have been obtained by the *cryogel*-based catalysts.
10. Accelerated degradation essays made by GDEs have showed as *cryogels* show higher stability than reduced graphene-based materials, increasing its working capability significantly.
11. A prototype regenerative unitized fuel cell system has been design using an alkaline membrane. It has been demonstrated that bimetallic n-doped graphene *cryogel*-based *composite*, prepared using cobalt acetate (II) as precursor, show higher bifunctional performance than commercial catalysts based on Pt and Ir. For this reason, this kind of materials are postulated as good alternative to substitute conventional catalysts based on noble metals as catalysts for this type of electrical energy conversion and storage systems.

Capítulo X: Bibliografía.

-
- [1] MINISTERIO PARA LA TRANSICIÓN ECOLÓGICA Y EL RETO DEMOGRÁFICO, EMISIONES DE GASES DE EFECTO INVERNADERO - Serie 1990/2018, Inventario Nacional de EMISIONES a la ATMÓSFERA., 2020.
- [2] Ministerio para la Transición Ecológica, Secretaría de Estado de Energía. La energía en España - 2018, (2019).
- [3] MITECO, ESTRATEGIA DE DESCARBONIZACION A LARGO PLAZO, 2020.
- [4] M.p.l.T.E.y.e.R. Demográfico, BORRADOR DE LA ESTRATEGIA DE ALMACENAMIENTO ENERGÉTICO, in: M.p.l.T.E.y.e.R. Demográfico (Ed.), 2020.
- [5] Z. Yang, J. Zhang, M.C.W. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J.P. Lemmon, J. Liu, Electrochemical Energy Storage for Green Grid, Chemical reviews, 111 (2011) 3577-3613.
- [6] I. EG&G Technical Services, Fuel Cell Handbook (Seventh Edition), Morgantown, West Virginia 26507-0880, 2004.
- [7] J. Pettersson, B. Ramsey, D. Harrison, A review of the latest developments in electrodes for unitised regenerative polymer electrolyte fuel cells, Journal of Power Sources, 157 (2006) 28-34.
- [8] J.W. Desmond Ng, Y. Gorlin, T. Hatsukade, T.F. Jaramillo, A Precious-Metal-Free Regenerative Fuel Cell for Storing Renewable Electricity, Advanced Energy Materials, 3 (2013) 1545-1550.
- [9] J.O.M. Bockris, The hydrogen economy: Its history, International Journal of Hydrogen Energy, 38 (2013) 2579-2588.
- [10] M.p.l.T.E.y.e.R. Demográfico, Hoja de Ruta del Hidrógeno: una apuesta por el hidrógeno renovable, in: M.p.l.T.E.y.e.R. Demográfico (Ed.), 2020.
- [11] M. David, C. Ocampo-Martínez, R. Sánchez-Peña, Advances in alkaline water electrolyzers: A review, Journal of Energy Storage, 23 (2019) 392-403.
- [12] C.C. JING PAN, LIN ZHUANG, AND JUNTAO LU., Designing Advanced Alkaline Polymer Electrolytes for Fuel Cell Applications., ACCOUNTS OF CHEMICAL RESEARCH, 45 (2012) 473-481.
- [13] F. Barbir, PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources, Solar Energy, 78 (2005) 661-669.
- [14] S. Marini, P. Salvi, P. Nelli, R. Pesenti, M. Villa, M. Berrettoni, G. Zangari, Y. Kiros, Advanced alkaline water electrolysis, Electrochimica Acta, 82 (2012) 384-391.
- [15] W. Reitz, Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, and Applications, (Volume 2) W. Vielstich, A. Lamm, and H. A. Gasteiger (editors), Materials and Manufacturing Processes, 22 (2007) 789-789.
- [16] L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming, Fuel Cells – Fundamentals and Applications, Fuel Cells, 1 (2001) 5-39.
- [17] A.S. Aricò, S. Srinivasan, V. Antonucci, DMFCs: From Fundamental Aspects to Technology Development, Fuel Cells, 1 (2001) 133-161.
- [18] T.E. Springer, Polymer Electrolyte Fuel Cell Model, Journal of The Electrochemical Society, 138 (1991) 2334.
- [19] K.D. Kreuer, On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells, Journal of Membrane Science, 185 (2001) 29-39.
- [20] H. Zarrin, G. Jiang, G.Y.Y. Lam, M. Fowler, Z. Chen, High performance porous polybenzimidazole membrane for alkaline fuel cells, International Journal of Hydrogen Energy, 39 (2014) 18405-18415.
- [21] V. Baglio, A. Stassi, O. Barbera, G. Giacoppo, D. Sebastian, C. D'Urso, M. Schuster, B. Bauer, J.L. Bonde, A.S. Aricò, Direct methanol fuel cell stack for auxiliary power units applications based on fumapem® F-1850 membrane, International Journal of Hydrogen Energy, 42 (2017) 26889-26896.

- [22] X. Ge, A. Sumboja, D. Wu, T. An, B. Li, F.W.T. Goh, T.S.A. Hor, Y. Zong, Z. Liu, Oxygen Reduction in Alkaline Media: From Mechanisms to Recent Advances of Catalysts, *ACS Catalysis*, 5 (2015) 4643-4667.
- [23] K. STRASSER, THE DESIGN OF ALKALINE FUEL CELLS, *Journal of Power Sources*, 29 (1990) 149 - 166.
- [24] M. Chen, L. Wang, H. Yang, S. Zhao, H. Xu, G. Wu, Nanocarbon/oxide composite catalysts for bifunctional oxygen reduction and evolution in reversible alkaline fuel cells: A mini review, *Journal of Power Sources*, 375 (2018) 277-290.
- [25] E.H. Yu, U. Krewer, K. Scott, Principles and Materials Aspects of Direct Alkaline Alcohol Fuel Cells, *Energies*, 3 (2010) 1499-1528.
- [26] E.H. Yu, X. Wang, U. Krewer, L. Li, K. Scott, Direct oxidation alkaline fuelcells: from materials to systems, *Energy Environ. Sci.*, 5 (2012) 5668-5680.
- [27] J.S. Spendelow, A. Wieckowski, Electrocatalysis of oxygen reduction and small alcohol oxidation in alkaline media, *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 9 (2007) 2654-2675.
- [28] M. Gabbasa, K. Sopian, A. Fudholi, N. Asim, A review of unitized regenerative fuel cell stack: Material, design and research achievements, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 17765-17778.
- [29] M.T.M. Koper, Thermodynamic theory of multi-electron transfer reactions: Implications for electrocatalysis, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 660 (2011) 254-260.
- [30] J.C. Cruz, V. Baglio, S. Siracusano, R. Ornelas, L.G. Arriaga, V. Antonucci, A.S. Aricò, Nanosized Pt/IrO₂ electrocatalyst prepared by modified polyol method for application as dual function oxygen electrode in unitized regenerative fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 5508-5517.
- [31] F.-D. Kong, S. Zhang, G.-P. Yin, N. Zhang, Z.-B. Wang, C.-Y. Du, Preparation of Pt/Ir_x(IrO₂)_{10-x} bifunctional oxygen catalyst for unitized regenerative fuel cell, *Journal of Power Sources*, 210 (2012) 321-326.
- [32] B.-S. Lee, H.-Y. Park, M.K. Cho, J.W. Jung, H.-J. Kim, D. Henkensmeier, S.J. Yoo, J.Y. Kim, S. Park, K.-Y. Lee, J.H. Jang, Development of porous Pt/IrO₂/carbon paper electrocatalysts with enhanced mass transport as oxygen electrodes in unitized regenerative fuel cells, *Electrochemistry Communications*, 64 (2016) 14-17.
- [33] V. Viswanathan, H.A. Hansen, J. Rossmeisl, J.K. Nørskov, Unifying the 2e⁻ and 4e⁻ Reduction of Oxygen on Metal Surfaces, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3 (2012) 2948-2951.
- [34] M.-h. Shao, P. Liu, R.R. Adzic, Superoxide Anion is the Intermediate in the Oxygen Reduction Reaction on Platinum Electrodes, *Journal of the American Chemical Society*, 128 (2006) 7408-7409.
- [35] I. Katsounaros, W.B. Schneider, J.C. Meier, U. Benedikt, P.U. Biedermann, A. Cuesta, A.A. Auer, K.J.J. Mayrhofer, The impact of spectator species on the interaction of H₂O₂ with platinum – implications for the oxygen reduction reaction pathways, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15 (2013) 8058-8068.
- [36] Y. Wang, P.B. Balbuena, Ab Initio Molecular Dynamics Simulations of the Oxygen Reduction Reaction on a Pt(111) Surface in the Presence of Hydrated Hydronium (H₃O)⁺(H₂O)₂: Direct or Series Pathway?, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 14896-14907.
- [37] K. Zeng, X. Zheng, C. Li, J. Yan, J.-H. Tian, C. Jin, P. Strasser, R. Yang, Recent Advances in Non-Noble Bifunctional Oxygen Electrocatalysts toward Large-Scale Production, *Advanced Functional Materials*, 30 (2020) 2000503.
- [38] C.H. Lee, B. Jun, S.U. Lee, Metal-Free Oxygen Evolution and Oxygen Reduction Reaction Bifunctional Electrocatalyst in Alkaline Media: From Mechanisms to Structure–Catalytic Activity Relationship, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6 (2018) 4973-4980.

- [39] T. Shinagawa, A.T. Garcia-Esparza, K. Takanabe, Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion, *Scientific reports*, 5 (2015) 13801.
- [40] Y. Shao, S. Zhang, C. Wang, Z. Nie, J. Liu, Y. Wang, Y. Lin, Highly durable graphene nanoplatelets supported Pt nanocatalysts for oxygen reduction, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 4600-4605.
- [41] T.J.S. U. A. Paulus, H.A. Gasteiger, R.J. Behm., Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 495 (2001) 134–145.
- [42] T. Audichon, T.W. Napporn, C. Canaff, C. Morais, C. Comminges, K.B. Kokoh, IrO₂ Coated on RuO₂ as Efficient and Stable Electroactive Nanocatalysts for Electrochemical Water Splitting, *The Journal of Physical Chemistry C*, 120 (2016) 2562-2573.
- [43] Y. Lee, J. Suntivich, K.J. May, E.E. Perry, Y. Shao-Horn, Synthesis and Activities of Rutile IrO₂ and RuO₂ Nanoparticles for Oxygen Evolution in Acid and Alkaline Solutions, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3 (2012) 399-404.
- [44] I.E.L. Stephens, A.S. Bondarenko, U. Grønbjerg, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, Understanding the electrocatalysis of oxygen reduction on platinum and its alloys, *Energy & Environmental Science*, 5 (2012) 6744-6762.
- [45] Y. Zhang, C. Wang, N. Wan, Z. Mao, Deposited RuO₂–IrO₂/Pt electrocatalyst for the regenerative fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 400-404.
- [46] Z.W. Seh, J. Kibsgaard, C.F. Dickens, I. Chorkendorff, J.K. Nørskov, T.F. Jaramillo, Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design, *Science*, 355 (2017) eaad4998.
- [47] J.R. J. K. Nørskov, A. Logadottir, and L. Lindqvist., Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode., *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 17886-17892.
- [48] E. Fabbri, A. Habereder, K. Waltar, R. Kötz, T.J. Schmidt, Developments and perspectives of oxide-based catalysts for the oxygen evolution reaction, *Catalysis Science & Technology*, 4 (2014) 3800-3821.
- [49] R. Subbaraman, D. Tripkovic, K.-C. Chang, D. Strmcnik, A.P. Paulikas, P. Hirunsit, M. Chan, J. Greeley, V. Stamenkovic, N.M. Markovic, Trends in activity for the water electrolyser reactions on 3d M(Ni,Co,Fe,Mn) hydr(oxy)oxide catalysts, *Nature Materials*, 11 (2012) 550-557.
- [50] L. Han, S. Dong, E. Wang, Transition-Metal (Co, Ni, and Fe)-Based Electrocatalysts for the Water Oxidation Reaction, *Advanced Materials*, 28 (2016) 9266-9291.
- [51] M. Bajdich, M. García-Mota, A. Vojvodic, J.K. Nørskov, A.T. Bell, Theoretical Investigation of the Activity of Cobalt Oxides for the Electrochemical Oxidation of Water, *Journal of the American Chemical Society*, 135 (2013) 13521-13530.
- [52] H. Osgood, S.V. Devaguptapu, H. Xu, J. Cho, G. Wu, Transition metal (Fe, Co, Ni, and Mn) oxides for oxygen reduction and evolution bifunctional catalysts in alkaline media, *Nano Today*, 11 (2016) 601-625.
- [53] X. He, F. Yin, G. Li, A Co/metal–organic-framework bifunctional electrocatalyst: The effect of the surface cobalt oxidation state on oxygen evolution/reduction reactions in an alkaline electrolyte, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (2015) 9713-9722.
- [54] H. Wang, S. Xu, C. Tsai, Y. Li, C. Liu, J. Zhao, Y. Liu, H. Yuan, F. Abild-Pedersen, F.B. Prinz, J.K. Nørskov, Y. Cui, Direct and continuous strain control of catalysts with tunable battery electrode materials, *Science*, 354 (2016) 1031-1036.
- [55] T.Y. Ma, S. Dai, M. Jaroniec, S.Z. Qiao, Metal–Organic Framework Derived Hybrid Co₃O₄-Carbon Porous Nanowire Arrays as Reversible Oxygen Evolution Electrodes, *Journal of the American Chemical Society*, 136 (2014) 13925-13931.
- [56] A. Aijaz, J. Masa, C. Rösler, W. Xia, P. Weide, A.J.R. Botz, R.A. Fischer, W. Schuhmann, M. Muhler, Co@Co₃O₄ Encapsulated in Carbon Nanotube-Grafted Nitrogen-Doped

Carbon Polyhedra as an Advanced Bifunctional Oxygen Electrode, *Angewandte Chemie International Edition*, 55 (2016) 4087-4091.

[57] Y. Liang, Y. Li, H. Wang, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, H. Dai, Co₃O₄ nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction, *Nat Mater*, 10 (2011) 780-786.

[58] S.-Y. Huang, P. Ganesan, H.-Y. Jung, B.N. Popov, Development of supported bifunctional oxygen electrocatalysts and corrosion-resistant gas diffusion layer for unitized regenerative fuel cell applications, *Journal of Power Sources*, 198 (2012) 23-29.

[59] M. Roca-Ayats, E. Herreros, G. García, M.A. Peña, M.V. Martínez-Huerta, Promotion of oxygen reduction and water oxidation at Pt-based electrocatalysts by titanium carbonitride, *Applied Catalysis B: Environmental*, 183 (2016) 53-60.

[60] R. Zheng, C. Shu, Z. Hou, A. Hu, P. Hei, T. Yang, J. Li, R. Liang, J. Long, In Situ Fabricating Oxygen Vacancy-Rich TiO₂ Nanoparticles via Utilizing Thermodynamically Metastable Ti Atoms on Ti₃C₂T_x MXene Nanosheet Surface To Boost Electrocatalytic Activity for High-Performance Li–O₂ Batteries, *ACS applied materials & interfaces*, 11 (2019) 46696-46704.

[61] G. Liu, W. Li, R. Bi, C. Atangana Etogo, X.-Y. Yu, L. Zhang, Cation-Assisted Formation of Porous TiO₂-x Nanoboxes with High Grain Boundary Density as Efficient Electrocatalysts for Lithium–Oxygen Batteries, *ACS Catalysis*, 8 (2018) 1720-1727.

[62] R. Boppella, J.-E. Lee, F.M. Mota, J.Y. Kim, Z. Feng, D.H. Kim, Composite hollow nanostructures composed of carbon-coated Ti₃+ self-doped TiO₂-reduced graphene oxide as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction, *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (2017) 7072-7080.

[63] C. Gebauer, P. Fischer, M. Wassner, T. Diemant, Z. Jusys, N. Hüsing, R.J. Behm, Performance of titanium oxynitrides in the electrocatalytic oxygen evolution reaction, *Nano Energy*, 29 (2016) 136-148.

[64] C. Ruiz-Cornejo Juan, D. Sebastián, J. Lázaro Maria, Synthesis and applications of carbon nanofibers: a review, *Reviews in Chemical Engineering*, 2018.

[65] N.M. Rodriguez, A review of catalytically grown carbon nanofibers, *Journal of Materials Research*, 8 (2011) 3233-3250.

[66] N.M. Rodriguez, A. Chambers, R.T.K. Baker, Catalytic Engineering of Carbon Nanostructures, *Langmuir*, 11 (1995) 3862-3866.

[67] L. Zeng, X. Cui, L. Chen, T. Ye, W. Huang, R. Ma, X. Zhang, J. Shi, Non-noble bimetallic alloy encased in nitrogen-doped nanotubes as a highly active and durable electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *Carbon*, 114 (2017) 347-355.

[68] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nature Materials*, 6 (2007) 183-191.

[69] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science*, 306 (2004) 666-669.

[70] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A.N. Marchenkov, E.H. Conrad, P.N. First, W.A. de Heer, Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene, *Science*, 312 (2006) 1191-1196.

[71] K.S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S.Y. Lee, J.M. Kim, K.S. Kim, J.H. Ahn, P. Kim, J.Y. Choi, B.H. Hong, Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes, *Nature*, 457 (2009) 706-710.

[72] R. Hawaldar, P. Merino, M.R. Correia, I. Bdikin, J. Gracio, J. Mendez, J.A. Martin-Gago, M.K. Singh, Large-area high-throughput synthesis of monolayer graphene sheet by Hot Filament Thermal Chemical Vapor Deposition, *Scientific reports*, 2 (2012) 682.

[73] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S.K. Banerjee, L. Colombo, R.S. Ruoff, Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils, *Science*, 324 (2009) 1312-1314.

- [74] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A.Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A.N. Marchenkov, E.H. Conrad, P.N. First, W.A. de Heer, Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 19912-19916.
- [75] W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, *Journal of the American Chemical Society*, 80 (1958) 1339-1339.
- [76] X. Huang, X. Qi, F. Boey, H. Zhang, Graphene-based composites, *Chemical Society reviews*, 41 (2012) 666-686.
- [77] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon*, 45 (2007) 1558-1565.
- [78] S. Pei, H.-M. Cheng, The reduction of graphene oxide, *Carbon*, 50 (2012) 3210-3228.
- [79] A.W. Robertson, A. Bachmatiuk, Y.A. Wu, F. Schaffel, B. Rellinghaus, B. Buchner, M.H. Rummeli, J.H. Warner, Atomic structure of interconnected few-layer graphene domains, *ACS Nano*, 5 (2011) 6610-6618.
- [80] Y. Sun, Q. Wu, G. Shi, Graphene based new energy materials, *Energy & Environmental Science*, 4 (2011) 1113.
- [81] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau, Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene, *Nano Letters*, 8 (2008) 902-907.
- [82] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene, *Science*, 321 (2008) 385-388.
- [83] L.S. Panchakarla, K.S. Subrahmanyam, S.K. Saha, A. Govindaraj, H.R. Krishnamurthy, U.V. Waghmare, C.N.R. Rao, Synthesis, Structure, and Properties of Boron- and Nitrogen-Doped Graphene, *Advanced Materials*, (2009) NA-NA.
- [84] C.H. Choi, M.W. Chung, H.C. Kwon, S.H. Park, S.I. Woo, B. N- and P, N-doped graphene as highly active catalysts for oxygen reduction reactions in acidic media, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (2013) 3694.
- [85] S. Dou, A. Shen, Z. Ma, J. Wu, L. Tao, S. Wang, N-, P- and S-tridoped graphene as metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 753 (2015) 21-27.
- [86] E. Haque, M.M. Islam, E. Pourazadi, M. Hassan, S.N. Faisal, A.K. Roy, K. Konstantinov, A.T. Harris, A.I. Minett, V.G. Gomes, Nitrogen doped graphene via thermal treatment of composite solid precursors as a high performance supercapacitor, *RSC Adv.*, 5 (2015) 30679-30686.
- [87] J. Lu, Y. Zhou, X. Tian, X. Xu, H. Zhu, S. Zhang, T. Yuan, Synthesis of boron and nitrogen doped graphene supporting PtRu nanoparticles as catalysts for methanol electrooxidation, *Applied Surface Science*, 317 (2014) 284-293.
- [88] T. Xing, Y. Zheng, L.H. Li, B.C.C. Cowie, D. Gunzelmann, S.Z. Qiao, S. Huang, Y. Chen, Observation of active sites for oxygen reduction reaction on nitrogen-doped multilayer graphene, *ACS Nano*, 8 (2014) 6856-6862.
- [89] Z.Y. Zhi Yang, Guifa Li, Guoyong Fang, Huagui Nie, Zheng Liu, Xuemei Zhou, Xi'an Chen and Shaoming Huang., Sulfur-Doped Graphene as an Efficient Metal-free Cathode Catalyst for Oxygen Reduction., *American Chemical Society*, 6 (2012) 205-211.
- [90] X. Wang, X. Li, L. Zhang, Y. Yoon, P.K. Weber, H. Wang, J. Guo, H. Dai, N-doping of graphene through electrothermal reactions with ammonia, *Science*, 324 (2009) 768-771.
- [91] Y.L. Liangti Qu, Jong-Beom Baek and Liming Dai, Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Fuel Cells., *American Chemical Society*, 4 (2010) 1321-1326.
- [92] Y. Shao, S. Zhang, M.H. Engelhard, G. Li, G. Shao, Y. Wang, J. Liu, I.A. Aksay, Y. Lin, Nitrogen-doped graphene and its electrochemical applications, *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010) 7491.

- [93] G.L. Tian, M.Q. Zhao, D. Yu, X.Y. Kong, J.Q. Huang, Q. Zhang, F. Wei, Nitrogen-doped graphene/carbon nanotube hybrids: in situ formation on bifunctional catalysts and their superior electrocatalytic activity for oxygen evolution/reduction reaction, *Small*, 10 (2014) 2251-2259.
- [94] L. Wang, F. Yin, C. Yao, N-doped graphene as a bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions in an alkaline electrolyte, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 15913-15919.
- [95] Y. Xu, K. Sheng, C. Li, G. Shi, Self-Assembled Graphene Hydrogel via a One-Step Hydrothermal Process, *ACS Nano*, 4 (2010) 4324-4330.
- [96] A.C. Pierre, G.M. Pajonk, Chemistry of Aerogels and Their Applications, *Chemical reviews*, 102 (2002) 4243-4266.
- [97] A. Soleimani Dorcheh, M.H. Abbasi, Silica aerogel; synthesis, properties and characterization, *Journal of Materials Processing Technology*, 199 (2008) 10-26.
- [98] L. Li, B. Yalcin, B.N. Nguyen, M.A.B. Meador, M. Cakmak, Flexible Nanofiber-Reinforced Aerogel (Xerogel) Synthesis, Manufacture, and Characterization, *ACS applied materials & interfaces*, 1 (2009) 2491-2501.
- [99] A. Freytag, S. Sánchez-Paradinas, S. Naskar, N. Wendt, M. Colombo, G. Pugliese, J. Poppe, C. Demirci, I. Kretschmer, D.W. Bahnemann, P. Behrens, N.C. Bigall, Versatile Aerogel Fabrication by Freezing and Subsequent Freeze-Drying of Colloidal Nanoparticle Solutions, *Angewandte Chemie International Edition*, 55 (2016) 1200-1203.
- [100] T.M. Temel, B.K. İkizler, P. Terzioğlu, S. Yücel, Y.B. Elalmış, The effect of process variables on the properties of nanoporous silica aerogels: an approach to prepare silica aerogels from biosilica, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 84 (2017) 51-59.
- [101] H. Sun, Z. Xu, C. Gao, Multifunctional, Ultra-Flyweight, Synergistically Assembled Carbon Aerogels, *Advanced Materials*, 25 (2013) 2554-2560.
- [102] M.A. Worsley, P.J. Pauzauskie, T.Y. Olson, J. Biener, J.H. Satcher, T.F. Baumann, Synthesis of Graphene Aerogel with High Electrical Conductivity, *Journal of the American Chemical Society*, 132 (2010) 14067-14069.
- [103] J. Biener, M. Stadermann, M. Suss, M.A. Worsley, M.M. Biener, K.A. Rose, T.F. Baumann, Advanced carbon aerogels for energy applications, *Energy & Environmental Science*, 4 (2011) 656-667.
- [104] H.D. Pham, V.H. Pham, T.V. Cuong, T.-D. Nguyen-Phan, J.S. Chung, E.W. Shin, S. Kim, Synthesis of the chemically converted graphene xerogel with superior electrical conductivity, *Chemical communications*, 47 (2011) 9672-9674.
- [105] Z.-S. Wu, A. Winter, L. Chen, Y. Sun, A. Turchanin, X. Feng, K. Müllen, Three-Dimensional Nitrogen and Boron Co-doped Graphene for High-Performance All-Solid-State Supercapacitors, *Advanced Materials*, 24 (2012) 5130-5135.
- [106] P. Hao, Z. Zhao, Y. Leng, J. Tian, Y. Sang, R.I. Boughton, C.P. Wong, H. Liu, B. Yang, Graphene-based nitrogen self-doped hierarchical porous carbon aerogels derived from chitosan for high performance supercapacitors, *Nano Energy*, 15 (2015) 9-23.
- [107] Y. Yi, G. Weinberg, M. Prenzel, M. Greiner, S. Heumann, S. Becker, R. Schlögl, Electrochemical corrosion of a glassy carbon electrode, *Catalysis Today*, 295 (2017) 32-40.
- [108] I. Katsounaros, S. Cherevko, A.R. Zeradjanin, K.J.J. Mayrhofer, Oxygen Electrochemistry as a Cornerstone for Sustainable Energy Conversion, *Angewandte Chemie International Edition*, 53 (2014) 102-121.
- [109] M.V. Martínez-Huerta, M.J. Lázaro, Electrocatalysts for low temperature fuel cells, *Catalysis Today*, 285 (2017) 3-12.
- [110] E. Antolini, Composite materials: An emerging class of fuel cell catalyst supports, *Applied Catalysis B: Environmental*, 100 (2010) 413-426.
- [111] A. Al Nafiey, A. Addad, B. Sieber, G. Chastanet, A. Barras, S. Szunerits, R. Boukherroub, Reduced graphene oxide decorated with Co₃O₄ nanoparticles (rGO-Co₃O₄)

- O 4) nanocomposite: A reusable catalyst for highly efficient reduction of 4-nitrophenol, and Cr(VI) and dye removal from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal*, 322 (2017) 375-384.
- [112] F. Bai, H. Huang, Y. Tan, C. Hou, P. Zhang, One-step preparation of N-doped graphene/Co nanocomposite as an advanced oxygen reduction electrocatalyst, *Electrochimica Acta*, 176 (2015) 280-284.
- [113] Z. Mou, Y. Wu, J. Sun, P. Yang, Y. Du, C. Lu, TiO₂(2) nanoparticles-functionalized N-doped graphene with superior interfacial contact and enhanced charge separation for photocatalytic hydrogen generation, *ACS applied materials & interfaces*, 6 (2014) 13798-13806.
- [114] M. Roca-Ayats, K.L. Yeung, M. Hernández-Caricol, W.Y. Chen, R. Deng, J.L.G. Fierro, M.J. Lázaro, M.V. Martínez-Huerta, Titanium carbonitride-graphene composites assembled with organic linkers as electrocatalytic supports for methanol oxidation reaction, *Catalysis Today*, (2019).
- [115] L.L. Tan, S.P. Chai, A.R. Mohamed, Synthesis and applications of graphene-based TiO₂(2) photocatalysts, *ChemSusChem*, 5 (2012) 1868-1882.
- [116] R. Verma, S.K. Samdarshi, K. Sagar, B.K. Konwar, Nanostructured bi-phasic TiO₂ nanoparticles grown on reduced graphene oxide with high visible light photocatalytic detoxification, *Materials Chemistry and Physics*, 186 (2017) 202-211.
- [117] Y. Wang, L. Li, C. An, Y. Wang, C. Chen, L. Jiao, H. Yuan, Facile synthesis of TiN decorated graphene and its enhanced catalytic effects on dehydrogenation performance of magnesium hydride, *Nanoscale*, 6 (2014) 6684-6691.
- [118] J.D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd Edition, Wiley, New York, 1980.
- [119] D. Wang, G.P. Bierwagen, Sol-gel coatings on metals for corrosion protection, *Progress in Organic Coatings*, 64 (2009) 327-338.
- [120] N. Drăgan, M. Crișan, M. Răileanu, D. Crișan, A. Ianculescu, P. Oancea, S. Șomărescu, L. Todan, N. Stănică, B. Vasile, The effect of Co dopant on TiO₂ structure of sol-gel nanopowders used as photocatalysts, *Ceramics International*, 40 (2014) 12273-12284.
- [121] M.H. Habibi, E. Shojaei, Ilmenite type nano-crystalline Co-Ti-O ternary oxides: sol-gel thin film on borosilicate glass, characterization and photocatalytic activity in mineralization of reactive red 198, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28 (2017) 8286-8293.
- [122] S. Bala, I. Mondal, A. Goswami, U. Pal, R. Mondal, Co-MOF as a sacrificial template: manifesting a new Co₃O₄/TiO₂ system with a p-n heterojunction for photocatalytic hydrogen evolution, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2015) 20288-20296.
- [123] B.C. Brodie, On the Atomic Weight of Graphite, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 149 (1859) 249-259.
- [124] L.M. Rivera, S. Fajardo, M.D.C. Arévalo, G. García, E. Pastor, S- and N-Doped Graphene Nanomaterials for the Oxygen Reduction Reaction, *Catalysts*, 7 (2017) 278.
- [125] M. Roca-Ayats, K.L. Yeung, M. Hernández-Caricol, W.Y. Chen, R. Deng, J.L.G. Fierro, M.J. Lázaro, M.V. Martínez-Huerta, Titanium carbonitride-graphene composites assembled with organic linkers as electrocatalytic supports for methanol oxidation reaction, *Catalysis Today*, 356 (2020) 101-109.
- [126] Y. Shimoyama, T. Sugamura, Design of nano-needle titania and surface roughness of its film by processing sol-gel reaction and supercritical drying, *Chemical Engineering Research and Design*, 113 (2016) 250-255.
- [127] G. Clavel, C. Marichy, N. Pinna, Sol-Gel Chemistry and Atomic Layer Deposition., in: N. Pinna, M. Knez (Eds.) *Atomic Layer Deposition of Nanostructured Materials* 2012, pp. 61-82.

- [128] S. Liu, Z. Zhao, Z. Wang, Photocatalytic reduction of carbon dioxide using sol-gel derived titania-supported CoPc catalysts, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 6 (2007) 695-700.
- [129] G. Lemes, D. Sebastián, E. Pastor, M.J. Lázaro, N-doped graphene catalysts with high nitrogen concentration for the oxygen reduction reaction, *Journal of Power Sources*, 438 (2019) 227036.
- [130] K. Kakaei, K. Marzang, One - Step synthesis of nitrogen doped reduced graphene oxide with NiCo nanoparticles for ethanol oxidation in alkaline media, *Journal of colloid and interface science*, 462 (2016) 148-153.
- [131] B. Zheng, J. Wang, F.-B. Wang, X.-H. Xia, Synthesis of nitrogen doped graphene with high electrocatalytic activity toward oxygen reduction reaction, *Electrochemistry Communications*, 28 (2013) 24-26.
- [132] R. Jenkins, R.L. Snyder, *Diffraction Theory, Introduction to X-ray Powder Diffractometry* (1996), John Wiley & Sons, Inc.1996, pp. 47 - 95.
- [133] M. Faraldos, S. Perez, DIFRACCIÓN DE RAYOS X, in: M. Faraldos, C. Goberna (Eds.) *TÉCNICAS DE ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES*, CSIC, Madrid, 2011, pp. 465 - 551.
- [134] A. Kaniyoor, T.T. Baby, T. Arockiadoss, N. Rajalakshmi, S. Ramaprabhu, Wrinkled Graphenes: A Study on the Effects of Synthesis Parameters on Exfoliation-Reduction of Graphite Oxide, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 17660-17669.
- [135] J.M. Luque-Centeno, M.V. Martínez-Huerta, D. Sebastián, G. Lemes, E. Pastor, M.J. Lázaro, Bifunctional N-doped graphene Ti and Co nanocomposites for the oxygen reduction and evolution reactions, *Renewable Energy*, 125 (2018) 182-192.
- [136] M.Á. Bañares, V. Calvino, ESPECTROSCOPIA RAMAN, in: M. Faraldos, C. Goberna (Eds.) *TÉCNICAS DE ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES*, Madrid, 2011, pp. 173 - 200.
- [137] K.N. Kudín, B. Ozbas, H.C. Schniepp, R.K. Prud'homme, I.A. Aksay, R. Car, Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets, *Nano Letters*, 8 (2008) 36-41.
- [138] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Mullenberg, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Minnesota, 1979.
- [139] J.M. Campos, ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES DE RAYOS X, in: M. Faraldos, C. Goberna (Eds.) *TÉCNICAS DE ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES*, CSIC, Madrid, 2011, pp. 425 - 463.
- [140] M. Faraldos, ANÁLISIS QUÍMICO: ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA. PREPARACIÓN DE MUESTRAS. ANÁLISIS ELEMENTAL., in: M. Faraldos (Ed.) *TÉCNICAS DE ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES*, CSIC, Madrid, 2011, pp. 201 - 266.
- [141] M. Yates, ÁREA SUPERFICIAL, TEXTURA Y DISTRIBUCIÓN POROSA., in: M. Faraldos (Ed.) *TÉCNICAS DE ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES*, CSIC, Madrid, 2011, pp. 624 - 649.
- [142] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of the American Chemical Society*, 60 (1938) 309-319.
- [143] D. Pletcher, R. Greff, R. Peat, L.M. Peter, J. Robinson, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Woodhead Publishing Limited2002.
- [144] G. Zhang, Q. Wei, X. Yang, A.C. Tavares, S. Sun, RRDE experiments on noble-metal and noble-metal-free catalysts: Impact of loading on the activity and selectivity of oxygen reduction reaction in alkaline solution, *Applied Catalysis B: Environmental*, 206 (2017) 115-126.
- [145] G. Wu, K.L. More, C.M. Johnston, P. Zelenay, High-Performance Electrocatalysts for Oxygen Reduction Derived from Polyaniline, Iron, and Cobalt, *Science*, 332 (2011) 443-447.

- [146] W. Cai, X. Zhao, C. Liu, W. Xing, J. Zhang, ELECTRODE KINETICS OF ELECTRON-TRANSFER REACTION AND REACTANT TRANSPORT IN ELECTROLYTE SOLUTION, in: W. Xing, G. Yin, J. Zhang (Eds.) Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts., Elsevier B.V.2014, pp. 33 - 65.
- [147] A.J. Bard, L.R. Faulkner, ELECTROCHEMICAL METHODS. Fundamentals and Applications., JOHN WILEY & SONS, INC.2001.
- [148] G.M. De Marco, Thomas; Tsotridis, Georgios; Pilenga, Alberto, EU harmonised test protocols for PEMFC MEA testing in single cell configuration for automotive applications, Publications Office of the European Union, (2015).
- [149] Y. Hu, T. Ding, K. Zhang, B. Li, B. Zhu, K. Tang, Component-Tunable Rutile-Anatase TiO₂/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites for Enhancement of Electrocatalytic Oxygen Evolution, ChemNanoMat, 4 (2018) 1133-1139.
- [150] Z.S. Khalifa, Grain size reduction on nanostructured TiO₂ thin films due to annealing, RSC Advances, 7 (2017) 30295-30302.
- [151] J.M. Luque-Centeno, M.V. Martínez-Huerta, D. Sebastián, J.I. Pardo, M.J. Lázaro, CoTiO₃/NrGO nanocomposites for oxygen evolution and oxygen reduction reactions: Synthesis and electrocatalytic performance, Electrochimica Acta, 331 (2020) 135396.
- [152] M. Pfanzelt, P. Kubiak, M. Fleischhammer, M. Wohlfahrt-Mehrens, TiO₂ rutile—An alternative anode material for safe lithium-ion batteries, Journal of Power Sources, 196 (2011) 6815-6821.
- [153] L.K. Dhandole, J. Ryu, J.-M. Lim, B.-T. Oh, J.H. Park, B.-G. Kim, J.S. Jang, Hydrothermal synthesis of titanate nanotubes from TiO₂ nanorods prepared via a molten salt flux method as an effective adsorbent for strontium ion recovery, RSC Advances, 6 (2016) 98449-98456.
- [154] R.A. Spurr, H. Myers, Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer, Analytical Chemistry, 29 (1957) 760-762.
- [155] D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell, Review of the anatase to rutile phase transformation, Journal of Materials Science, 46 (2011) 855-874.
- [156] D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell, Review of the anatase to rutile phase transformation, Journal of Materials Science, 46 (2010) 855-874.
- [157] H.L. Ma, J.Y. Yang, Y. Dai, Y.B. Zhang, B. Lu, G.H. Ma, Raman study of phase transformation of TiO₂ rutile single crystal irradiated by infrared femtosecond laser, Applied Surface Science, 253 (2007) 7497-7500.
- [158] M.V. Martínez-Huerta, J.L.G. Fierro, M. Banares, Monitoring the states of vanadium oxide during the transformation of TiO₂ anatase-to-rutile under reactive environments: H₂ reduction and oxidative dehydrogenation of ethane, 2009.
- [159] E.F. Antunes, A.O. Lobo, E.J. Corat, V.J. Trava-Airoldi, A.A. Martin, C. Veríssimo, Comparative study of first- and second-order Raman spectra of MWCNT at visible and infrared laser excitation, Carbon, 44 (2006) 2202-2211.
- [160] L. Wang, J. Zhao, Y.Y. Sun, S.B. Zhang, Characteristics of Raman spectra for graphene oxide from ab initio simulations, J Chem Phys, 135 (2011) 184503.
- [161] D. Torres, J.L. Pinilla, R. Moliner, I. Suelves, On the oxidation degree of few-layer graphene oxide sheets obtained from chemically oxidized multiwall carbon nanotubes, Carbon, 81 (2015) 405-417.
- [162] A.C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, Physical Review B, 61 (2000) 14095-14107.
- [163] A.C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, Solid State Communications, 143 (2007) 47-57.
- [164] R. Saito, M. Hofmann, G. Dresselhaus, A. Jorio, M.S. Dresselhaus, Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes, Advances in Physics, 60 (2011) 413-550.

- [165] A. Cuesta, P. Dhamelincourt, J. Laureyns, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, Raman microprobe studies on carbon materials, *Carbon*, 32 (1994) 1523-1532.
- [166] M. Nakamizo, K. Tamai, Raman spectra of the oxidized and polished surfaces of carbon, *Carbon*, 22 (1984) 197-198.
- [167] T. Jawhari, A. Roid, J. Casado, Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials, *Carbon*, 33 (1995) 1561-1565.
- [168] Z.-H. Sheng, L. Shao, J.-J. Chen, W.-J. Bao, F.-B. Wang, X.-H. Xia, Catalyst-Free Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene via Thermal Annealing Graphite Oxide with Melamine and Its Excellent Electrocatalysis, *ACS Nano*, 5 (2011) 4350-4358.
- [169] J. Liu, T. Zhang, Z. Wang, G. Dawson, W. Chen, Simple pyrolysis of urea into graphitic carbon nitride with recyclable adsorption and photocatalytic activity, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011) 14398.
- [170] N. Fechler, T.-P. Fellingner, M. Antonietti, Template-Free One-Pot Synthesis of Porous Binary and Ternary Metal Nitride@N-Doped Carbon Composites from Ionic Liquids, *Chemistry of Materials*, 24 (2012) 713-719.
- [171] S.P. Deshmukh, D.P. Kale, S. Kar, S.R. Shirsath, B.A. Bhanvase, V.K. Saharan, S.H. Sonawane, Ultrasound assisted preparation of rGO/TiO₂ nanocomposite for effective photocatalytic degradation of methylene blue under sunlight, *Nano-Structures & Nano-Objects*, 21 (2020) 100407.
- [172] S. Bellamkonda, N. Thangavel, H.Y. Hafeez, B. Neppolian, G. Ranga Rao, Highly active and stable multi-walled carbon nanotubes-graphene-TiO₂ nanohybrid: An efficient non-noble metal photocatalyst for water splitting, *Catalysis Today*, 321-322 (2019) 120-127.
- [173] N.M. Marković, P.N. Ross, Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts, *Surface Science Reports*, 45 (2002) 117-229.
- [174] G.Y.a.J.Z. W. Xing, *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*, Elsevier 2014.
- [175] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *ELECTROCHEMICAL METHODS: Fundamentals and Applications*, JOHN WILEY & SONS, INC., (2001).
- [176] L.J. Moriau, M. Bele, A. Vižintin, F. Ruiz-Zepeda, U. Petek, P. Jovanović, M. Šala, M. Gabersček, N. Hodnik, Synthesis and Advanced Electrochemical Characterization of Multifunctional Electrocatalytic Composite for Unitized Regenerative Fuel Cell, *ACS Catalysis*, 9 (2019) 11468-11483.
- [177] Y. Gorlin, T.F. Jaramillo, A Bifunctional Nonprecious Metal Catalyst for Oxygen Reduction and Water Oxidation, *Journal of the American Chemical Society*, 132 (2010) 13612-13614.
- [178] B. He, X. Chen, J. Lu, S. Yao, J. Wei, Q. Zhao, D. Jing, X. Huang, T. Wang, One-pot Synthesized Co/Co₃O₄-N-Graphene Composite as Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction and Oxygen Evolution Reaction, *Electroanalysis*, 28 (2016) 2435-2443.
- [179] C.-W. Tang, C.-B. Wang, S.-H. Chien, Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS, *Thermochimica Acta*, 473 (2008) 68-73.
- [180] X. Qiao, S. Liao, R. Zheng, Y. Deng, H. Song, L. Du, Cobalt and Nitrogen Codoped Graphene with Inserted Carbon Nanospheres as an Efficient Bifunctional Electrocatalyst for Oxygen Reduction and Evolution, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4 (2016) 4131-4136.
- [181] H. Jin, J. Wang, D. Su, Z. Wei, Z. Pang, Y. Wang, In situ Cobalt–Cobalt Oxide/N-Doped Carbon Hybrids As Superior Bifunctional Electrocatalysts for Hydrogen and Oxygen Evolution, *Journal of the American Chemical Society*, 137 (2015) 2688-2694.
- [182] S. Miszczak, B. Pietrzyk, Anatase–rutile transformation of TiO₂ sol–gel coatings deposited on different substrates, *Ceramics International*, 41 (2015) 7461-7465.
- [183] W. Seith, *The Structure of Metals and Alloys*. von William Hume-Rothery, Institute of Metals Monograph and Report Series, Nr. 1. Verlag The Institute of Metals, 36 Victoria

- Street, S.W. 1. London 1936. 120 Seiten, 61 Abbildungen, Preis 3s. 6 d, Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie, 42 (1936) 717-717.
- [184] L. He, J. Liu, Y. Liu, B. Cui, B. Hu, M. Wang, K. Tian, Y. Song, S. Wu, Z. Zhang, Z. Peng, M. Du, Titanium dioxide encapsulated carbon-nitride nanosheets derived from MXene and melamine-cyanuric acid composite as a multifunctional electrocatalyst for hydrogen and oxygen evolution reaction and oxygen reduction reaction, *Applied Catalysis B: Environmental*, 248 (2019) 366-379.
- [185] J. Yu, Z. Liu, L. Zhai, T. Huang, J. Han, Reduced graphene oxide supported TiO₂ as high performance catalysts for oxygen reduction reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 3436-3445.
- [186] J. Quilez-Bermejo, E. Morallon, D. Cazorla-Amoros, Oxygen-reduction catalysis of N-doped carbons prepared via heat treatment of polyaniline at over 1100 degrees C, *Chemical communications*, 54 (2018) 4441-4444.
- [187] G. Wu, N.H. Mack, W. Gao, S. Ma, R. Zhong, J. Han, J.K. Baldwin, P. Zelenay, Nitrogen-Doped Graphene-Rich Catalysts Derived from Heteroatom Polymers for Oxygen Reduction in Nonaqueous Lithium–O₂ Battery Cathodes, *ACS Nano*, 6 (2012) 9764-9776.
- [188] A. Wu, S. Shen, X. Yan, G. Xia, Y. Zhang, F. Zhu, J. Zhang, CxNy particles@N-doped porous graphene: a novel cathode catalyst with a remarkable cyclability for Li–O₂ batteries, *Nanoscale*, 10 (2018) 12763-12770.
- [189] X. Peng, T.J. Omasta, E. Magliocca, L. Wang, J.R. Varcoe, W.E. Mustain, N-doped Carbon CoOx Nanohybrids: The First Precious Metal Free Cathode to Achieve 1.0 W/cm² Peak Power and 100 h Life in Anion-Exchange Membrane Fuel Cells, *Angewandte Chemie*, (2018).
- [190] K.G. Grigorov, I.C. Oliveira, H.S. Maciel, M. Massi, M.S. Oliveira, J. Amorim, C.A. Cunha, Optical and morphological properties of N-doped TiO₂ thin films, *Surface Science*, 605 (2011) 775-782.
- [191] H. Zhang, F. Li, Q. Jia, Preparation of titanium nitride ultrafine powders by sol–gel and microwave carbothermal reduction nitridation methods, *Ceramics International*, 35 (2009) 1071-1075.
- [192] N. Bahlawane, P.H.T. Ngamou, V. Vannier, T. Kottke, J. Heberle, K. Kohse-Höinghaus, Tailoring the properties and the reactivity of the spinel cobalt oxide, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11 (2009) 9224-9232.
- [193] L. Xu, L. Yang, E.M.J. Johansson, Y. Wang, P. Jin, Photocatalytic activity and mechanism of bisphenol a removal over TiO₂–x/rGO nanocomposite driven by visible light, *Chemical Engineering Journal*, 350 (2018) 1043-1055.
- [194] R. Pärna, U. Joost, E. Nõmmiste, T. Käämbre, A. Kikas, I. Kuusik, M. Hirsimäki, I. Kink, V. Kisand, Effect of cobalt doping and annealing on properties of titania thin films prepared by sol–gel process, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 6897-6907.
- [195] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, 87 (2015) 1051-1069.
- [196] J. Lu, N. Jia, L. Cheng, K. Liang, J. Huang, J. Li, rGO/CoTiO₃ nanocomposite with enhanced gas sensing performance at low working temperature, *Journal of Alloys and Compounds*, 739 (2018) 227-234.
- [197] G. Yang, W. Yan, J. Wang, H. Yang, Fabrication and characterization of CoTiO₃ nanofibers by sol–gel assisted electrospinning, *Materials Letters*, 122 (2014) 117-120.
- [198] L. An, H. Yan, X. Chen, B. Li, Z. Xia, D. Xia, Catalytic performance and mechanism of N-CoTi@CoTiO₃ catalysts for oxygen reduction reaction, *Nano Energy*, 20 (2016) 134-143.

- [199] W. Zhou Guo, D.-G. Lee, Y.-H. Kim, C.-W. Kim, Y.-S. Kang, Preparation and Spectroscopic Characterization of Ilmenite-Type CoTiO_3 Nanoparticles, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 27 (2006) 368-372.
- [200] L. Qu, Y. Liu, J.-B. Baek, L. Dai, Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Fuel Cells, *ACS Nano*, 4 (2010) 1321-1326.
- [201] P. Thangasamy, K. Selvakumar, M. Sathish, S.M.S. Kumar, R. Thangamuthu, Anchoring of ultrafine Co_3O_4 nanoparticles on MWCNTs using supercritical fluid processing and its performance evaluation towards electrocatalytic oxygen reduction reaction, *Catalysis Science & Technology*, 7 (2017) 1227-1234.
- [202] V. Kepenienė, R. Stagniūnaitė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, V. Pakštas, V. Jasulaitienė, B. Léger, J. Rousseau, A. Ponchel, E. Monflier, E. Norkus, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ and Au supported $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ nanocomposites – Peculiarities of fabrication and application towards oxygen reduction reaction, *Materials Chemistry and Physics*, 241 (2020) 122332.
- [203] H. Liang, J.M. Raitano, L. Zhang, S.-W. Chan, Controlled synthesis of Co_3O_4 nanopolyhedrons and nanosheets at low temperature, *Chemical communications*, (2009) 7569-7571.
- [204] J. Yang, H. Liu, W.N. Martens, R.L. Frost, Synthesis and Characterization of Cobalt Hydroxide, Cobalt Oxyhydroxide, and Cobalt Oxide Nanodiscs, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 111-119.
- [205] D.K. Chlebeda, R.J. Jędrzejczyk, P.J. Jodłowski, J. Łojewska, Surface structure of cobalt, palladium, and mixed oxide-based catalysts and their activity in methane combustion studied by means of micro-Raman spectroscopy, *Journal of Raman Spectroscopy*, 48 (2017) 1871-1880.
- [206] C.-W. Tang, C.-B. Wang, S.-H. Chien, Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS, *Thermochimica Acta*, 473 (2008) 68-73.
- [207] X. Wang, L. Song, H. Yang, W. Xing, H. Lu, Y. Hu, Cobalt oxide/graphene composite for highly efficient CO oxidation and its application in reducing the fire hazards of aliphatic polyesters, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (2012) 3426-3431.
- [208] W. Cai, X. Zhao, C. Liu, W. Xing, J. Zhang, 2 - Electrode Kinetics of Electron-Transfer Reaction and Reactant Transport in Electrolyte Solution, in: W. Xing, G. Yin, J. Zhang (Eds.) *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*, Elsevier, Amsterdam, 2014, pp. 33-65.
- [209] L. Feng, X. Sun, S. Yao, C. Liu, W. Xing, J. Zhang, 3 - Electrocatalysts and Catalyst Layers for Oxygen Reduction Reaction, in: W. Xing, G. Yin, J. Zhang (Eds.) *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*, Elsevier, Amsterdam, 2014, pp. 67-132.
- [210] W. Xing, M. Yin, Q. Lv, Y. Hu, C. Liu, J. Zhang, 1 - Oxygen Solubility, Diffusion Coefficient, and Solution Viscosity, in: W. Xing, G. Yin, J. Zhang (Eds.) *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*, Elsevier, Amsterdam, 2014, pp. 1-31.
- [211] J.L.F. Philippe *Serp Carbon Materials for Catalysis*, 2009.
- [212] X. Yuan, X.-X. Hu, X.-L. Ding, H.-C. Kong, H.-D. Sha, H. Lin, W. Wen, G. Shen, Z. Guo, Z.-F. Ma, Y. Yang, Effects of cobalt precursor on pyrolyzed carbon-supported cobalt-polypyrrole as electrocatalyst toward oxygen reduction reaction, *Nanoscale research letters*, 8 (2013) 478.
- [213] D.D. Tham, D. Kim, C2 and N3 substituted imidazolium functionalized poly(arylene ether ketone) anion exchange membrane for water electrolysis with improved chemical stability, *Journal of Membrane Science*, 581 (2019) 139-149.
- [214] I. Vincent, D. Bessarabov, Low cost hydrogen production by anion exchange membrane electrolysis: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81 (2018) 1690-1704.

- [215] A.M. Barnes, B. Liu, S.K. Buratto, Humidity-Dependent Surface Structure and Hydroxide Conductance of a Model Quaternary Ammonium Anion Exchange Membrane, *Langmuir*, 35 (2019) 14188-14193.
- [216] M. Carmo, G. Doubek, R.C. Sekol, M. Linardi, A.D. Taylor, Development and electrochemical studies of membrane electrode assemblies for polymer electrolyte alkaline fuel cells using FAA membrane and ionomer, *Journal of Power Sources*, 230 (2013) 169-175.
- [217] A. Carlson, P. Shapturenka, B. Eriksson, G. Lindbergh, C. Lagergren, R. Wreland Lindström, Electrode parameters and operating conditions influencing the performance of anion exchange membrane fuel cells, *Electrochimica Acta*, 277 (2018) 151-160.
- [218] E. Passalacqua, F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti, L. Giorgi, Nafion content in the catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells: effects on structure and performance, *Electrochimica Acta*, 46 (2001) 799-805.
- [219] S. Yim, G. Park, Y. Sohn, W. Lee, Y. Yoon, T. Yang, S. Um, S. Yu, C. Kim, Optimization of PtIr electrocatalyst for PEM URFC, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30 (2005) 1345-1350.
- [220] Y. Liang, Y. Li, H. Wang, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, H. Dai, Co₃O₄ nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction, *Nature Materials*, 10 (2011) 780-786.

Índice de figuras.

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.

Figura I. 1. Gráfico porcentual correspondientes a las fuentes principales de emisión de CO ₂ en España, obtenido del Informe Nacional de Emisiones a la Atmósfera emitido por el Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico de España [1].....	17
Figura I. 2. Evolución porcentual de las emisiones de CO ₂ en España, contabilizadas a partir del año 1990, obtenido del Informe Nacional de Emisiones a la Atmósfera emitido por el Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico de España [1].....	18
Figura I. 3. Porcentaje del consumo energético primario en España en el año 2018 adaptado de [2].	18
Figura I. 4. Esquema de funcionamiento de una pila de combustible polimérica en medio ácido (PEMFC) y en medio alcalino (AEMFC).	23
Figura I. 5. Esquema de funcionamiento de una pila de combustible regenerativa adaptado de [8].	25
Figura I. 6. Representación tipo “vulcano” de la actividad para la ORR de varios metales de transición frente a la energía de enlace M – O (Izq.), junto con la representación de la actividad de los mismos metales para la ORR en función de la energía de enlace M – O y M – OH (Dcha.). Diagramas adaptados de [47].	29
Figura I. 7. Representación tipo “vulcano” del sobrepotencial frente al potencial de equilibrio de la OER, representado frente a la diferencia de energía libre estándar entre los intermedios O* y OH* en la OER.	30
Figura I. 8. Descripción de los distintos tipos de nanofibra en función de la disposición de los planos grafénicos con respecto al plano de crecimiento [64].	32
Figura I. 9. Imagen real de una lámina de grafeno, obtenida a través de Microscopía de Electrónica de Transmisión de alta resolución por A. W. Robertson et al. [79].	34

CAPÍTULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

Figura III. 1. Esquema de síntesis del óxido de grafeno.	47
Figura III. 2. Esquema del mecanismo por el que se produce la reacción sol-gel del n-Butóxido de Titanio [128].	47
Figura III. 3. Reactor (A) y horno (B) empleados para la realización de la síntesis en configuración vertical.	49
Figura III. 4. Esquema de variables estudiadas durante la síntesis de los composites.	49
Figura III. 5. (A) Gel de óxido de grafeno preparado a partir de una reacción hidrotermal. (B) Criogel de grafeno obtenido por liofilización.	50
Figura III. 6. Reactor en configuración horizontal.	51
Figura III. 7. Esquema resumen de los métodos de síntesis empleados.	51
Figura III. 8. Foto de varios de los equipos SEM que han sido empleados a lo largo de la tesis doctoral.	53
Figura III. 9. Foto de los equipos TEM utilizados durante la tesis	54
Figura III. 10. Esquema del fenómeno de difracción con interferencia constructiva en θ grados adaptado de [133].	56
Figura III. 11. Equipos XRD utilizados en (A) el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica y (B) el Instituto de Carboquímica.	56
Figura III. 12. Curva universal de profundidad de escape de los electrones en función de su energía cinética.	59
Figura III. 13. Equipos XPS empleados en (A) el Instituto de Carboquímica y (B) el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica.	60
Figura III. 14. Tipos de isoterma de absorción [141].	62

Figura III. 15. Equipos para la determinación del área BET utilizados en (A) el Instituto de Carboquímica y (B) en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica.	63
Figura III. 16. (A) Celda electroquímica empleada para la caracterización de los composites. (B) Esquema del sistema electroquímico empleado (ET: electrodo de trabajo, RE: electrodo de referencia, CE: contraelectrodo)[143].	64
Figura III. 17. Electrodo de trabajo empleados para la determinación de la actividad catalítica de los composites.	65
Figura III. 18. Voltamperometría cíclica de activación de Pt (40%)/C realizada en NaOH 0,1M a una velocidad de barrido de 0,1 V/s.	67
Figura III. 19. Voltamperometría cíclica para la obtención de un “blanco” después de la activación del catalizador. Medida realizada en NaOH 0,1M con una velocidad de barrido de 0,02 V/s.	68
Figura III. 20. Curvas de polarización modelo para la OER (gráfica inferior) y su correspondiente curva catódica debida a la formación de O ₂ en el electrodo (gráfica superior).....	69
Figura III. 21. Voltamperometría lineal realizada con un catalizador de Pt/C depositado en un RDE de disco de carbón vitreo. Medida realizada en NaOH 0,1 M con una velocidad de barrido de 0,005 V/s y con una velocidad de rotación de 1600 RPM.	70
Figura III. 22. Curvas de polarización para la (A) ORR con un catalizador de Pt/C, y (B) la OER con un catalizador de IrO ₂ comercial en una disolución de KOH 6M, usando un electrodo de difusión de gases.....	71
Figura III. 23. (A) Cronoamperometría realizada con un catalizador de Pt/C en NaOH 0,1M saturada con O ₂ a un potencial constante de +0,6 V vs RHE. (B) Cronopotenciometría realizada con un catalizador de Pt/C realizando cargas a -0,04 A y descargas a +0,04 A, con el fin de evaluar la estabilidad de los catalizadores a la degradación en condiciones de trabajo bifuncional.....	71
Figura III. 24. Ejemplo diagrama de Nyquist [143].	72
Figura III. 25. Esquema de las zonas de control de la corriente en una curva de polarización para ORR.....	73
Figura III. 26. Estación electroquímica empleada para los ensayos en monocelda electroquímica.	78
Figura III. 27. Prototipo de pila de combustible regenerativa montado en el Instituto de Carboquímica – CSIC.....	79

CAPÍTULO IV. EL MÉTODO SOL-GEL PARA LA SÍNTESIS DE COMPOSITES MONOMETÁLICOS DE GRAFENO DOPADO CON NITRÓGENO Y MODIFICADOS CON NANOPARTÍCULAS DE Ti O Co.

Figura IV. 1. Difractograma de rayos-X de los composites incluyendo el óxido de grafeno (GO).	84
Figura IV. 2. Espectros Raman de los composites dopados con nitrógeno y pirolizados durante 1, 2 y 3 horas.	87
Figura IV. 3. Comparación de las bandas Raman D y G del grafeno entre (A) GO, (B) Ti/NrGO-800-1h, (C) Ti/NrGO-800-2h y (D) Ti/NrGO-800-3h.	88
Figura IV. 4. Espectros XPS de alta resolución de los orbitales N1s de los catalizadores (A) Ti/NrGO-800-1h, (B) Ti/NrGO-800-2h, (C) Ti/NrGO-800-3h y (D) NrGO-800-1h.	90
Figura IV. 5. Espectros XPS de alta resolución de las fases Ti-2p de los catalizadores (A) Ti/NrGO-800-1h, (B) Ti/NrGO-800-2h, (C) Ti/NrGO-800-3h; y (D) Ti/rGO-800-1h.	92
Figura IV. 6. Curvas de polarización a distintas velocidades de rotación, obtenidas mediante voltamperometría lineal a 0,005 V/s en NaOH 0,1 M saturado de O ₂	94
Figura IV. 7. Diagramas de Koutecky-Levich de los distintos composites.....	96
Figura IV. 8. (A) Voltamperometría lineal de los composites incluyendo el catalizador comercial Pt/C en NaOH 0,1M saturada en O ₂ , a 0,005 V/s a 1600 RPM. Panel inferior: corriente del disco	

durante la voltamperometría lineal. Panel superior: señal del anillo de platino obtenida simultáneamente a un potencial constante de 1.2 V. (B) Representación de los diagramas de Tafel para cada uno de los catalizadores preparados.....	98
Figura IV. 9. (A) Comparación de las curvas de polarización registradas para la reacción de evolución de oxígeno en una disolución de NaOH 0,1 M saturada en N ₂ , a una velocidad de barrido de 0,01 V/s y 1600 RPM. (B) Representación de las pendientes de Tafel para la OER.....	99
Figura IV. 10. Difractograma de rayos-X de los composites Co/NrGO-800-2h y Ti/NrGO-800-2h.....	102
Figura IV. 11. Espectro Raman del Co/NrGO-800-2h obtenido en la zona de bajas frecuencias (A) y (obtenido a mayores frecuencias (B)).....	103
Figura IV. 12. Espectros XPS de alta resolución del orbital N 1s correspondiente a los materiales (A) Ti/NrGO-800-2h, (B) Co/NrGO-800-2h y del orbital Co2p correspondiente a (C) Co/NrGO-800-2h.....	104
Figura IV. 13. Imágenes de SEM de los catalizadores Co/NrGO-800-2h (A) y Ti/NrGO-800-2h (B). Imágenes de TEM de los catalizadores Co/NrGO-800-2h (C y E) y Ti/NrGO-800-2h (D y F).	106
Figura IV. 14. Histogramas del tamaño promedio de partícula en %, calculado a partir de las imágenes TEM de los catalizadores (A) Co/NrGO-800-2h y (B) Ti/NrGO-800-2h.....	107
Figura IV. 15. Curvas de polarización a distintas velocidades de rotación, obtenidas mediante voltamperometría lineal a 0,005 V/s en NaOH 0,1 M saturado en O ₂ . (A) Ti/NrGO-800-2h y (B) Co/NrGO-800-2h.....	107
Figura IV. 16. Diagrama de Koutecky-Levich obtenido a partir del estudio a distintas velocidades de rotación del catalizador Co/NrGO-800-2h, en comparación con el obtenido para el catalizador Ti/NrGO-800-2h.....	108
Figura IV. 17. (A) Comparación de las curvas de polarización de los composites, junto con el catalizador comercial Pt/C, obtenidas en de NaOH 0,1M saturada en O ₂ , a 0,005 V/s y 1600 RPM. (B) Representación de los diagramas de Tafel para cada uno de los catalizadores preparados.....	109
Figura IV. 18. (A) Comparación de las curvas de polarización registradas para la reacción de evolución de oxígeno en una disolución de NaOH 0,1 M saturada en N ₂ , a 0,01 V/s y 1600 RPM. (B) Representación de las pendientes de Tafel para la OER.	110
Figura IV. 19. (A) Comparación de las curvas de polarización registradas para la reacción de evolución de oxígeno y reacción de reducción en una disolución de NaOH 0,1 M saturada en N ₂	112
Figura IV. 20. Curvas de polarización obtenidas antes y después de la realización del estudio de degradación acelerada.	113
Figura IV. 21. Cronoamperometrías realizadas para determinar la estabilidad de los catalizadores (A) Ti/NrGO-800-2h y (B) Ti/NrGO-800-2h hacia la OER.....	113

CAPÍTULO V. CATALIZADORES BIMETÁLICOS: ESTUDIO DEL EFECTO COMBINADO DEL TITANIO Y EL COBALTO.

Figura V. 1. Fases cristalinas obtenidas por análisis mediante XRD.	127
Figura V. 2. (A) Espectros Raman en la zona de baja energía de los materiales bimetálicos sintetizados, registrando distintos puntos locales en cada <i>composite</i> , y comparados con los catalizadores monometálicos Co/NrGO-800-2h, Ti/NrGO-800-2h y una muestra comercial de Co ₃ O ₄ . (B) Espectros Raman de las bandas D y G del grafeno de los materiales sintetizados.....	130
Figura V. 3. Espectros de alta resolución de los orbitales N 1s, Ti 2p y Co 2p de los materiales TiCo/NrGO-800-1, TiCo/NrGO-800-2h y TiCo/NrGO-800-3h.....	131
Figura V. 4. Comparación de los espectros de alta resolución del orbital Co 2p entre los materiales preparados a los distintos tiempos de pirólisis y el obtenido por una muestra de Co ₃ O ₄ comercial.	134

Figura V. 5. Imágenes SEM correspondientes a los materiales (A) TiCo/NrGO-800-1h, (B) TiCo/NrGO-800-2h y (C) TiCo/NrGO-800-3h.	135
Figura V. 6. Imágenes TEM de los materiales (A) TiCo/NrGO-800-1h, (B) TiCo/NrGO-800-2h y (C) TiCo/NrGO-800-3h, realizadas tomando como referencia una escala de 200 nm.	135
Figura V. 7. Mapeo por HAADF-STEM de los catalizadores bimetalicos preparados a 800 °C de temperatura, para la determinación de la distribución del Ti (verde) y el Co (rojo) en las partículas metálicas.	136
Figura V. 8. Histogramas resultantes de la determinación del tamaño promedio de partícula a partir de las imágenes TEM de los materiales (A) TiCo/NrGO-800-1h, (B) TiCo/NrGO-800-2h y (C) TiCo/NrGO-800-3h.	136
Figura V. 9. Isotermas de absorción y desorción de nitrógeno de los materiales TiCo/NrGO-800-1/2/3h y NrGO-800-1h.	138
Figura V. 10. Difractogramas de rayos-x de las muestras pirolizadas a 700 °C a distintos tiempos de pirolización.	140
Figura V. 11. Espectros XPS de alta resolución de los orbitales N 1s, Ti 2p y Co 2p de los materiales Ti/NrGO-700-1h y Co/NrGO-700-1h.	142
Figura V. 12. Espectros XPS de alta resolución de cada uno de los catalizadores preparados a 700 °C.	143
Figura V. 13. Espectros XPS de alta resolución de los orbitales Ti 2p y Co 2p de los materiales TiCo/NrGO-700-1h, TiCo/NrGO-700-2h y TiCo/NrGO-700-3h, y los obtenidos del análisis de una muestra de CoTiO ₃ comercial.	144
Figura V. 14. (A) Espectros Raman de los materiales bimetalicos preparados en la zona de energía de entre 100 y 1000 cm ⁻¹ . Determinación de las bandas D y G de los materiales TiCo/NrGO-700-1h (B), TiCo/NrGO-700-2h (C) y TiCo/NrGO-700-3h (D).	146
Figura V. 15. Imágenes SEM de los materiales TiCo/NrGO-700-1h (A), TiCo/NrGO-700-2h (B) y TiCo/NrGO-700-3h (C).	147
Figura V. 16. Imágenes TEM de los materiales TiCo/NrGO-700-1h (A), TiCo/NrGO-700-2h (B) y TiCo/NrGO-700-3h (C).	148
Figura V. 17. Distribución de los tamaños de partícula determinados a partir de las imágenes TEM de los materiales TiCo/NrGO-700-1h (A), TiCo/NrGO-700-2h (B) y TiCo/NrGO-700-3h (C).	148
Figura V. 18. Mapeo por HAADF-STEM de los catalizadores bimetalicos preparados a 700 °C de temperatura, para la determinación de la distribución del Ti (azul) y el Co (rojo) en las partículas metálicas.	149
Figura V. 19. Isotermas de absorción y desorción de nitrógeno de los materiales TiCo/NrGO-700-1h, TiCo/NrGO-700-2h y TiCo/NrGO-700-3h.	150
Figura V. 20. Voltamperometrías lineales en disolución de NaOH 0,1 M saturada en O ₂ , a distintas velocidades de rotación, de los materiales (A) Ti/NrGO-800-2h, (B) Co/NrGO-800-2h, (C) TiCo/NrGO-800-1h, (D) TiCo/NrGO-800-2h, (E) TiCo/NrGO-800-3h, (F) Ti/NrGO-700-1h, (G) Co/NrGO-700-1h, (H) TiCo/NrGO-700-1h, (I) TiCo/NrGO-700-2h y (J) TiCo-700-3h.	152
Figura V. 21. Evolución de los valores de j_k y j_{lim} en los catalizadores preparados.	153
Figura V. 22. Voltamperometrías lineales en disolución de NaOH 0,1 M saturada en O ₂ , a distintas velocidades de rotación, de los materiales (A) Ti/NrGO-800-2h, (B) Co/NrGO-800-2h, (C) TiCo/NrGO-800-1h, (D) TiCo/NrGO-800-2h, (E) TiCo/NrGO-800-3h, (F) Ti/NrGO-700-1h, (G) Co/NrGO-700-1h, (H) TiCo/NrGO-700-1h, (I) TiCo/NrGO-700-2h y (J) TiCo-700-3h.	154
Figura V. 23. Comparación de las curvas de polarización obtenidas en un sistema de tres electrodos, usando una disolución de NaOH 0,1 M saturada en O ₂ como electrolito soporte y con una velocidad de rotación de electrodo de 1600 RPM, por los catalizadores pirolizados a 800 °C (A) y a 700 °C (B).	155

Figura V. 24. Pendientes de Tafel calculadas a partir de los datos de i_k obtenidos de la figura IV. 21 para los catalizadores pirolizados a 800 °C (A) y 700 °C (B).	157
Figura V. 25. Curvas de polarización registradas por voltamperometría lineal con una velocidad de barrido de 0,01 V/s, usando una disolución de NaOH 0,1 M saturada con N ₂ como electrolito soporte, con una velocidad de rotación electródica de 1600 RPM. En la parte superior se obtiene la curva de polarización obtenida por el anillo de Pt y en la inferior la obtenida por el catalizador depositado sobre un disco de carbón vitrificado para los materiales pirolizados a 800 °C (A) y 700 °C (B).	159
Figura V. 26. Pendientes de Tafel obtenidas mediante el análisis de los datos representados en la Figura V. 25 para los materiales pirolizados a (A) 800 °C y (B) 700 °C.	161
Figura V. 27. Curvas de polarización para la ORR y OER de los catalizadores pirolizados a (A) 800 y (B) 700 °C enfrentadas para ilustrar el comportamiento bifuncional de los materiales.....	162
Figura V. 28. Comparación del porcentaje de pérdida de corriente en los materiales bimetalicos pirolizados a (A) 800 °C y (B) 700 °C a distintos tiempos de reacción, al ser sometidos a un proceso de degradación a potencial constante.	164
Figura V. 29. Comparación de la evolución del potencial a corriente constante, aplicando un programa basado en la aplicación de +5/-0,05 mA·cm ⁻² durante 120 segundos para los catalizadores pirolizados a (A) 800 °C y (B) 700 °C.	165

CAPÍTULO VI. DESARROLLO DE NUEVOS COMPOSITES BIMETÁLICOS DE Ti Y Co.

Figura VI. 1. Comparación de las isotermas de absorción obtenidas mediante la medida de la fisisorción de nitrógeno de los materiales preparados.....	178
Figura VI. 2. Fases cristalinas determinadas por XRD para todos los materiales preparados.....	180
Figura VI. 3. (A) Espectros Raman a desplazamientos de 100 a 1000 cm ⁻¹ . (B - D) Deconvolución de las bandas D y G de los materiales TiCo/NGA – Clor, TiCo/NGA – Nit y TiCo/NGA – Ac respectivamente.	182
Figura VI. 4. Espectros de alta resolución de los orbitales N1s, Ti2p y Co2p de los materiales preparados.....	185
Figura VI. 5. Imágenes SEM a distintos aumentos obtenidas para los criogeles TiCo/NGA – Clor (A – C), TiCo/NGA – Nit (D – F) y TiCo/NGA – Ac (G – I).	188
Figura VI. 6. Imágenes TEM a distintos aumentos de TiCo/NGA – Clor (A – C), TiCo/NGA – Nit (D – F) y TiCo/NGA – Ac (G – I).....	189
Figura VI. 7. Histogramas del tamaño promedio de partícula en %, calculado a partir de las imágenes TEM de los catalizadores (A) TiCo/NGA – Clor, (B) TiCo/NGA – Nit y (C) TiCo/NGA – Ac.....	190
Figura VI. 8. Voltamperometrías lineales a 0,005 V/s a distintas velocidades de rotación electródica usando como disolución electrolito una disolución de NaOH 0,1 M saturada en O ₂ . (A) NGA, (B) TiCo/NGA – Clor, (C) TiCo/NGA – Ac y (D) TiCo/NGA – Nit.	191
Figura VI. 9. Diagramas de K – L en la ventana de potencial entre 0,3 y 0,56 V, obtenidos a partir de los voltamperogramas a distintas velocidades de rotación electródica representados en la figura V. 10. (A) NGA, (B) TiCo/NGA – Clor, (C) TiCo/NGA – Ac y (D) TiCo/NGA – Nit.	192
Figura VI. 10. (A) Curvas de voltamperometría lineal de los materiales a 0,005 V/s, a 1600 RPM, en NaOH 0,1 M saturada en O ₂ . (B) Pendientes de Tafel obtenidas para cada catalizador.....	193
Figura VI. 11. (A) Comparación de la actividad de los materiales preparados para la OER, registrada por voltamperometría lineal a 0,01 V/s en una disolución de NaOH 0,1 M saturada en N ₂ , con una velocidad electródica de 1600 rpm. (B) Pendientes de Tafel obtenidas del tratamiento de la señal anódica obtenida para cada uno de los catalizadores.	195

Figura VI. 12. Curvas de polarización para la ORR y OER de los aerogeles enfrentadas para ilustrar el comportamiento bifuncional de los materiales y su comparación con los materiales comerciales de referencia.	197
---	-----

CAPÍTULO VII. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS AVANZADAS.

Figura VII. 1. Sistema de tres electrodos empleado para la realización de las medidas electroquímicas empleando un GDE como electrodo de trabajo.....	205
Figura VII. 2. Digramas de Nyquist obtenidos por EIS en una disolución de KOH 6M para cada uno de los materiales estudiados en este capítulo. La gráfica (A) muestra el diagrama completo y la (B) la zona de alta de altas frecuencia ampliificada.	206
Figura VII. 3. (A) Curvas de polarización obtenidas por voltamperometría lineal en una disolución 6M de KOH saturada en O ₂ a una velocidad de 0,005 V/s. (B) Pendientes de Tafel obtenidas a partir del tratamiento de las curvas de polarización para la ORR.	207
Figura VII. 4. (A) Curvas de polarización obtenidas por voltamperometría lineal en una disolución de KOH 6 M a una velocidad de 0,01 V/s. (B) Pendientes de Tafel obtenidas del análisis de las curvas de polarización para la OER.	208
Figura VII. 5. Comportamiento bifuncional de los catalizadores usando un GDE como electrodo de trabajo.	209
Figura VII. 6. (A) Ciclos de carga/descarga a 40/-40 mV durante 60 s, respectivamente, en una disolución de KOH 6M saturada en O ₂ . (B) Variación del sobrepotencial de carga/descarga con el tiempo.	210
Figura VII. 7. Ciclos de carga/descarga a 10/-10 mA durante 600 s, respectivamente, en una disolución de KOH 6M saturada en O ₂	211
Figura VII. 8. Perfil de las capas que componen un electrodo preparado con el catalizador comercial de Pt/C (40 %).	212
Figura VII. 9. Monocelda empleada para la realización de los estudios de actividad en medio alcalino.	213
Figura VII. 10. (A) Efecto del tipo de membrana en (símbolos) la curva de polarización (voltaje vs densidad de corriente) y (línea discontinua) en la potencia del sistema (densidad de potencia vs. densidad de corriente). (B) Variación del OCP y la densidad de potencia máxima en función del tipo de membrana elegido.....	214
Figura VII. 11. (A) Efecto del tiempo de intercambio en (símbolos) la curva de polarización (voltaje vs densidad de corriente) y (línea discontinua) en la potencia del sistema (densidad de potencia vs. densidad de corriente). (B) Variación del OCP y la densidad de potencia máxima en función porcentaje de Br presentado por cada electrodo.....	215
Figura VII. 12. (A) Influencia del porcentaje de ionómero en (símbolos) la curva de polarización (voltaje vs desidad de corriente) y (línea discontinua) en la potencia del sistema (densidad de potencia.....	216
Figura VII. 13. Ejemplo de distribución de las capas que conforman un cátodo fabricado usando como catalizador el material TiCo/NrGO – 800 – 1h con una carga de 3 mg/cm ²	218
Figura VII. 14. (A) Curva de polarización (símbolos) a valores negativos de corriente, de los materiales bimetalicos estudiados en este capítulo, (voltaje vs densidad de corriente) y (línea 218	
Figura VII. 15. (A) Curva de polarización (símbolos) a valores positivos de corriente, de los materiales bimetalicos estudiados en este capítulo, comparados con un catalizador comercial de Pt:Ir, (voltaje vs desidad de corriente) y (línea discontinua) sus correspondientes curvas de potencia (densidad de potencia vs. densidad de corriente). (B) Variación del OCP y la densidad de potencia.	220

Índice de Tablas.

CAPITULO III. METODOLÓGIA EXPERIMENTAL.

Tabla III. 1. Resumen de las principales variables estudiadas en este apartado, junto con los resultados de OCP y Densidad de Potencia Máxima obtenidos.....	78
---	----

CAPÍTULO IV. EL MÉTODO SOL-GEL PARA LA SÍNTESIS DE COMPOSITES MONOMETÁLICOS DE GRAFENO DOPADO CON NITRÓGENO Y MODIFICADOS CON NANOPARTÍCULAS DE Ti O Co.

Tabla IV. 1. Composición química en peso de los composites.....	83
Tabla IV. 2. Tamaño promedio de los dominios cristalinos para cada una de las fases encontradas y número de capas de grafeno calculado para los composites preparados.....	86
Tabla IV. 3. Desplazamientos Raman (cm^{-1}) de las bandas resultantes de la deconvolución de las bandas D y G.	89
Tabla IV. 4. Energías de ligadura y contribución relativa de cada una de las componentes obtenidas por XPS.....	91
Tabla IV. 5. Distribución superficial de cada una de las componentes de los composites mediante XPS.....	93
Tabla IV. 6. Parámetros electroquímicos característicos de la ORR.....	97
Tabla IV. 7. Parámetros electrocinéticos obtenidos del análisis de la actividad frente a la OER.	100
Tabla IV. 8. Composición química en peso determinada por análisis elemental e ICP-OES.	102
Tabla IV. 9. Tamaño promedio de los principales dominios cristalinos de los composites y número de capas de grafeno obtenido.....	103
Tabla IV. 10. Parámetros obtenidos de la espectroscopía Raman.....	104
Tabla IV. 11. Energías de ligadura y contribución relativa obtenidas por XPS.....	105
Tabla IV. 12. Distribución superficial de cada una de las componentes de los composites mediante XPS.....	105
Tabla IV. 13. Parámetros electroquímicos característicos de la ORR.	108
Tabla IV. 14. Valores de sobrepotencial y pendientes de Tafel de la OER.	111

CAPÍTULO V. CATALIZADORES BIMETÁLICOS: ESTUDIO DEL EFECTO COMBINADO DEL TITANIO Y EL COBALTO.

Tabla V. 1. Composición elemental en peso obtenida por las técnicas de Análisis Elemental e ICP.	125
Tabla V. 2. Parámetros estructurales obtenidos mediante XRD.....	127
Tabla V. 3. Desplazamientos Raman (cm^{-1}) de las bandas resultantes del análisis de las bandas D y G.....	131
Tabla V. 4. Posición de los picos y contribución relativa de cada uno de las componentes determinadas por XPS.	132
Tabla V. 5. Distribución superficial de cada una de las componentes de los composites mediante XPS.....	134
Tabla V. 6. Parámetros texturales determinados a partir de las isoterma de absorción de cada catalizador.	137
Tabla V. 7. Composición elemental en peso determinada a partir de Análisis Elemental e ICP-OES.	139
Tabla V. 8. Tamaño promedio de los dominios cristalinos calculados a partir de la figura V. 9. .	141
Tabla V. 9. Composición en porcentaje atómico de las distintas especies determinadas por XPS.	145

Tabla V. 10. Distribución superficial de cada una de las componentes de los composites mediante XPS.....	145
Tabla V. 11. Desplazamientos Raman (cm^{-1}) resultantes de la deconvolución de las bandas D y G.	147
Tabla V. 12. Parámetros texturales determinados a partir de las isothermas de absorción de cada catalizador.	150
Tabla V. 13. Tabla resumen de los parámetros electrocinéticos de los materiales.	158
Tabla V. 14. Resumen de los valores de sobrepotencial obtenidos de restar E^0 al valor de potencial obtenido a $j = 5$ y $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Valores de pendiente de Tafel.....	160
Tabla V. 15. Resumen de los sobreponenciales entre la ORR y la OER.....	163

CAPÍTULO VI. DESARROLLO DE NUEVOS COMPOSITES BIMETÁLICOS DE Ti Y Co.

Tabla VI. 1. Parámetros estructurales obtenidos a partir del estudio de las isothermas de absorción.	179
Tabla VI. 2. Distribución de porcentajes en peso determinados a partir de análisis elemental e ICP-OES.	179
Tabla VI. 3. Distribución de tamaño promedio de cristal y de las fracciones molares de las fases anatasa y rutilo.....	181
Tabla VI. 4. Asignación de bandas Raman obtenidas a partir de la Figura VI. 2.	183
Tabla VI. 5. Deplazamientos Raman obtenidos en la deconvolución de las bandas D y G del grafeno. Comparación de los índices I_d/I_g	184
Tabla VI. 6. Energías de enlace de cada uno de los enlaces obtenidos en el análisis por XPS de los distintos orbitales presentes en las muestras preparadas. Entre paréntesis se muestra la distribución relativa de cada una de las especies obtenidas.....	186
Tabla VI. 7. Distribución superficial de porcentajes en peso obtenida mediante XPS.	187
Tabla VI. 8. Tabla resumen de los parámetros electrocinéticos de los catalizadores preparados para la reacción de reducción de oxígeno.....	194
Tabla VI. 9. Resumen de parámetros electrocinéticos obtenidos para la OER.	195
Tabla VI. 10. Resumen de parámetros electrocinéticos obtenidos para la OER.	196

CAPÍTULO VII. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS AVANZADAS.

Tabla VII. 1. Resumen de las principales variables estudiadas en este apartado, junto con los resultados de OCP y Densidad de Potencia Máxima obtenidos.....	210
---	-----

Publicaciones derivadas de la tesis doctoral.

Los resultados derivados de la presente tesis doctoral han dado lugar a la creación de las siguientes publicaciones científicas:

Bifunctional N-doped graphene Ti and Co nanocomposites for the oxygen reduction and evolution reactions, J.M. Luque-Centeno, M.V. Martínez-Huerta, D. Sebastian, G. Lemes, E. Pastor, M.J. Lazaro, *Renewable Energy* 125 (2018) 182 – 192 D.O.I.: 10.1016/j.renene.2018.02.073

CoTiO₃/NrGO nanocomposites for oxygen evolution and oxygen reduction reactions: Synthesis and electrocatalytic performance, J.M. Luque-Centeno, M.V. Martínez-Huerta, D. Sebastian, J.I. Pardo, M.J. Lazaro, *Electrochimica Acta* 331 (2020) 135396 D.O.I.: 10.1016/j.electacta.2019.135396

Optimization of the Catalytic Layer for Alkaline Fuel Cells Based on Fumatech Membranes and Ionomer, David Sebastián, Giovanni Lemes, José M. Luque-Centeno, María V. Martínez-Huerta, Juan I. Pardo and María J. Lázaro, *Catalysts* 2020, 10, 1353 D. O. I.: 10.3390/catal10111353